

**Die Anwendung der Quasigleichgewichtstheorie
zur Berechnung von Massenspektren**

**Massenspektren ω -substituierter
Alkansäuremethylester**

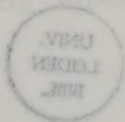
Heinrich Weber

1976

Die Anwendung der Quasigleichgewichtstheorie
zur Berechnung von Massenspektren.

Massenspektren ω -substituierter Alkansäure-
methylester.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig - Maximilians - Universität
München



vorgelegt von
Heinrich Weber
aus Kirchdorf, Krs. Diepholz

1976

- I. Berichterstatter: Priv.-Doz. Dr. W. Schäfer
II. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Ertl

Tag der mündlichen Prüfung: 20. 5. 1976



DISSERTATIONS— UND FOTODRUCK FRANK oHG
8 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2 8 0 9 0 9 0

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von

Herrn Priv. Doz. Dr. W. Schäfer

am Max-Planck-Institut für Biochemie in Martinsried
bei München unter der vormalis von

Herrn Prof. Dr. H. Dannenberg

geleiteten Abteilung für Organische Chemie und Spek-
troskopie in der Zeit von Januar 1972 bis Januar 1976
durchgeführt.

Herrn Dr. Schäfer danke ich herzlich für die Förde-
rung der Arbeit und hilfreiche persönliche Unterstüt-
zung.

Den Damen L. Schellong, G. Schild und I. Buhrow sei
Dank gesagt für die Aufnahme der Spektren.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

<u>I. Einleitung und Problemstellung.....</u>	1
A. Die Quasigleichgewichtstheorie (QET).....	1
B. Das Konzept der Produktstabilität.....	4
C. Das Konzept der lokalisierten Ladung bzw. Radikal- stelle.....	4
<u>II. Die Ladungsverteilung in Molekülonen bifunktionel- ler Verbindungen des Typs $X(CH_2)_nCO_2CH_3$.....</u>	9
A. Die Anwendung des Konzepts der isolierten Ionisation auf ω -substituierte Alkansäure-methylester.....	9
B. Die Ionisationspotentiale von Referenzsubstanzen RX und Essigsäure-methylester.....	9
C. Hypothetische Lagen der Ionisationspotentiale in der Verbindungsreihe $X(CH_2)_nCO_2CH_3$ ($n = 3, 4, 5$).....	10
<u>III. Die 70 eV-Spektren von 4-substituierten Butansäure- methylestern.....</u>	13
A. Allgemeine Bemerkungen.....	13
B. Durch die funktionelle Gruppe X induzierte Frag- mentierungen.....	14
C. Durch die Carbomethoxy-Gruppe induzierte Frag- mentierungen.....	16
D. Das Verhältnis der Ionensummen $\sum CO_2CH_{3ind} / \sum X_{ind}$ für 4-substituierte Butansäure-methylester mit X = Br, NO ₂ , Cl, CN und F.....	17
<u>IV. Quantitative Berechnungen von Massenspektren mit Hilfe einer modifizierten QET.....</u>	21
A. Vorbemerkungen und Annahmen zur Entwicklung einer modifizierten QET.....	21
B. Die Entwicklung der modifizierten QET Gl.(3).....	24
1. Zur Bildung von Y^+ aus der Fragmentierung	

	Seite
von $Y - A - X^+$	24
2. Zur Bildung von AX^+ aus der Fragmentierung von $Y - A - X^+$	27
3. Die Verhältnisbildung der beiden Geschwindigkeits- konstanten in Komplementärreaktionen.....	27
4. Die Spaltung der X-A-Bindung im Molekül $Y - A - X$	29
C. Die Berechnung von Schwingungen in Molekülonen...	30
1. Allgemeine Bemerkungen.....	30
2. Die Zahl der Schwingungen in Methanderivaten.....	32
3. Die Zahl der Schwingungen in substituierten Äthanen und in Äthern.....	35
4. Effektive Schwingungen an Reaktionszentren, die einer Doppelbindung benachbart sind.....	36
D. Die modifizierte QET Gl.(3).....	37
E. Der Frequenzfaktor ν	38
F. Die Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten.....	40
G. Die vollständige Berechnung eines Massenspektrums.	41
<u>V. Die quantitative Formulierung des Konzepts der loka-</u> <u>lisierten Ladung und deren Überprüfung an ω-substi-</u> <u>tuieren Butan-, Pentan- und Hexansäure-methylestern</u>	48
A. Die Herleitung der Beziehung für das Konzept der lokalisierten Ladung.....	48
B. Die Überprüfung des Konzepts der lokalisierten Ladung Gl.(30) an den Butansäurederivaten.....	49
C. Die Fragmentierungen der 5-substituierten Pentan- säure-methylester bei 70 eV.....	51
D. Die Überprüfung des Konzepts der lokalisierten Ladung Gl.(30) an den Hexansäurederivaten.....	53
<u>VI. Die McLafferty-Umlagerung bei ω-substituierten</u> <u>Butan-, Pentan- und Hexansäure-methylestern</u>	57
A. Allgemeine Bemerkungen.....	57

B. Die McLafferty-Umlagerung in ω -substituierten Alkansäure-methylestern $X(CH_2)_nCO_2CH_3$, $n = 3, 4, 5$, $X = J, Br, Cl, F, CN$ und NO_2	59
1. 4-substituierte Butansäure-methylester.....	59
2. 5-substituierte Pentansäure-methylester.....	63
3. 6-substituierte Hexansäure-methylester.....	64
C. Die McLafferty-Umlagerung in ω -substituierten Alkansäure-methylestern $X(CH_2)_nCO_2CH_3$, $n = 3, 4, 5$, $X = \text{tert.}-C_4H_9O, i-C_3H_7O, C_2H_5O, CH_3O, (N(CH_3)_2,$ $C_6H_5)$	65
<u>VII. Experimenteller Teil</u>	67
A. Allgemeines.....	67
1. Physikalische Meßgeräte.....	67
2. Analysen, Siedepunkte.....	67
B. Allgemeine Bemerkungen zur Herstellung von ω -sub- stituierten Carbonsäuren.....	68
C. Butansäurederivate.....	68
1. 4-Chlor-butansäure-methylester.....	68
2. 4-Brom-butansäure-methylester.....	69
3. 4-Jod-butansäure-methylester.....	69
4. 4-Fluor-butansäure-methylester.....	70
5. 4-Nitro-butansäure-methylester.....	70
6. 4-Cyano-butansäure-methylester.....	70
7. 4-Methoxy-butansäure-methylester.....	71
8. 4-Äthoxy-butansäure-methylester.....	71
9. 4-Isopropoxy-butansäure-methylester.....	71
10. 4-Hydroxy-butansäure-methylester.....	72
11. 4-tert.-Butoxy-butansäure-methylester.....	72
D. Pentansäurederivate.....	73
1. 5-Chlor-pentansäure-methylester.....	73
2. 5-Brom-pentansäure-methylester.....	73

	Seite
3. 5-Dimethylamino-pentansäure-methylester.....	74
4. 5-Jod-pentansäure-methylester.....	74
5. 5-Fluor-pentansäure-methylester.....	74
6. 5-Nitro-pentansäure-methylester.....	75
7. 5-Cyano-pentansäure-methylester.....	75
8. 5-Hydroxy-pentansäure-methylester.....	75
9. 5-Methoxy-pentansäure-methylester.....	75
10. 5-Äthoxy-pentansäure-methylester.....	76
11. 5-tert.-Butoxy-pentansäure-methylester.....	76
12. 5-Phenyl-pentansäure-methylester.....	77
E. Hexansäurederivate.....	77
1. 6-Chlor-hexansäure-methylester.....	77
2. 6-Brom-hexansäure-methylester.....	77
3. 6-Dimethylamino-hexansäure-methylester.....	78
4. 6-Jod-hexansäure-methylester.....	78
5. 6-Fluor-hexansäure-methylester.....	78
6. 6-Nitro-hexansäure-methylester.....	78
7. 6-Cyano-hexansäure-methylester.....	79
8. 6-Hydroxy-hexansäure-methylester.....	79
9. 6-Methoxy-hexansäure-methylester.....	79
10. 6-Äthoxy-hexansäure-methylester.....	80
11. 6-Isopropoxy-hexansäure-methylester.....	80
12. 6-tert.-Butoxy-hexansäure-methylester.....	80
Zusammenfassung.....	81
<u>Anhang I:</u>	
<u>Die Massenspektren der drei Verbindungsreihen</u>	
<u>$X(CH_2)_nCO_2CH_3$, $n = 3, 4, 5$, $X = \text{tert.}-C_4H_9O$, $i-C_3H_7O$, C_2H_5O, CH_3O, J, Br, Cl, NO_2, CN, F, (C_6H_5), $N(CH_3)_2$....</u>	
	82
<u>Anhang II:</u>	
<u>Nach Gl.(20) berechnete Schwingungszahlen in Molekü-</u>	
<u>ionen</u>	115
<u>Literaturverzeichnis</u>	132

I. Einleitung und Problemstellung.

Der theoretische Zusammenhang zwischen der Struktur eines Moleküls und seinem Massenspektrum wird durch die Quasigleichgewichtstheorie beschrieben. Die Quasigleichgewichtstheorie gilt streng für einfache Moleküle. Für die Zerfallsvorhersage und Deutung von Massenspektren komplizierterer Moleküle haben zwei Arbeitshypothesen Bedeutung erlangt, die Konzepte der Produktstabilität und der lokalisierten Ladung.

A. Die Quasigleichgewichtstheorie ⁽¹⁾.

Die 1952 von ROSENSTOCK, WALLENSTEIN, WAHRHAFTIG und EYRING publizierte, als Quasigleichgewichtstheorie (QET) bekannt gewordene, statistische Theorie befaßt sich mit der quantitativen Deutung von Fragmentierungen positiv geladener Ionen im Gaszustand. Die QET basiert auf der Annahme, daß dem durch Elektronenbeschuß nach:



gebildeten Molekülion eine genügend lange Lebensdauer zur Verfügung steht, die eine Verteilung der durch den Stoßprozeß übertragenen Überschußenergie über das gesamte Ion erlaubt. Das Molekülion zerfällt dann monomolekular. Ähnliche Überlegungen gelten für den weiteren Zerfall der Fragmentionen. Dieser Zerfall wird als eine durch den Sattelpunkt einer Potentialkurve (Übergangszustand, aktivierter Komplex), entlang der Reaktionskoordinate angenommene Translation des zerfallenden Systems betrachtet. Die Geschwindigkeitskonstante k für die Fragmentierung eines Molekülions mit der Energie E wird durch Gl.(1) wiedergegeben. In Gl.(1) ist $\rho(E)$ ein Ausdruck für die Anzahl der Energiezustände des Molekülions mit der Energie zwischen E und $E+dE$ (eine Energieverteilungsfunktion),

$\varrho^\ddagger(E, \epsilon_0, \epsilon_t) d\epsilon_t$ ist die Anzahl der Zustände in der Konfiguration des Übergangszustandes mit der potentiellen Energie ϵ_0 und der kinetischen Energie zwischen ϵ_t und $\epsilon_t + d\epsilon_t$ entlang der Reaktionskoordinate, h ist das Plancksche Wirkungsquantum.

$$k = \int_0^{E - \epsilon_0} \frac{1}{h} \frac{\varrho^\ddagger(E, \epsilon_0, \epsilon_t)}{\varrho(E)} d\epsilon_t \quad (1)$$

Eine detaillierte Anwendung von Gl. (1) erfordert die Kenntnis der Energieverteilungsfunktionen $\varrho^\ddagger$ und ϱ , die wiederum die genaue Kenntnis aller Potentialkurven des Mutterions und des aktivierten Komplexes zur Voraussetzung haben. EYRING und Mitarb. vereinfachten dieses Problem, indem sie nur Zustandsdichten für Rotationen und Schwingungen berechneten, sie hofften, die elektronischen Anregungszustände würden sich herausmitteln. Eine weitere Vereinfachung bestand in der Annahme, daß die Kernbewegungen in allen elektronischen Anregungszuständen des Mutterions und des aktivierten Komplexes gleich seien.

Für ein System mit N harmonischen Oszillatoren und der Energie E wurde mit diesen Annahmen für die Geschwindigkeitskonstante k einer Fragmentierung die Beziehung

$$k = \left(\frac{E - \epsilon_0}{E} \right)^{N-1} \frac{\prod_{i=1}^N \nu_i}{\prod_{j=1}^{N-1} \nu_j^\ddagger} \quad (2)$$

erhalten. ν_i sind die Schwingungsfrequenzen des Mutterions und $\nu_j^\ddagger$ die des aktivierten Komplexes.

Für ein System, das Oszillatoren und Rotatoren enthält, wurde eine komplexere Beziehung abgeleitet.

Die von EYRING und Mitarb. durchgeführte, klassische und 1965 von VESTAL ⁽²⁾ eingeführte, quantenmechanische Behandlung von Gl. (2) lieferte sehr gute Ergebnisse bei der Berechnung des Massenspektrums von n-Propan. Einer breiteren Anwendung steht jedoch der erhebliche mathematische Aufwand gegenüber, der die Berechnung von Massenspektren hemmte und auf wenige, einfache Moleküle einschränkte ⁽³⁾.

Eine wesentliche Vereinfachung von Gl. (2) wurde von FRIEDMAN, LONG und WOLFSBERG ⁽⁴⁾ vorgeschlagen. Unter Beibehaltung der prinzipiellen Aspekte der QET und Vernachlässigung der Rotationsterme erhielten sie für die Geschwindigkeitskonstante k den Ausdruck:

$$k = \nu \left(\frac{E - \epsilon_0}{E} \right)^{s-1} \quad (3)$$

ν ist ein empirisch bestimmter Frequenzfaktor, der in den nachfolgenden Arbeiten ⁽⁵⁾ mit der IR-Valenzschwingungsfrequenz der in der Fragmentierung gebrochenen Bindung in Zusammenhang gebracht wurde. $s = 3n - 6$ ist jetzt die Anzahl der Normalschwingungen in einem n-atomigen Molekülion. Es zeigte sich später ⁽⁶⁾, daß für s nicht der tatsächliche Wert $3n-6$, sondern nur $(3n-6)/2$ bis $(3n-6)/3$ als effektive Schwingungszahlen einzusetzen sind. ϵ_0 ist die Aktivierungsenergie für die Fragmentierung eines Ions mit der Energie E.

Gl. (3) ist die einfachste Form der QET und fand mit Hilfe von empirisch angenäherten Energieverteilungsfunktionen durch HOWE und WILLIAMS ⁽⁷⁾ beschränkte Anwendung auch auf funktionelle Verbindungen. Die Unsicherheit bei der Wahl der Frequenzfaktoren, die ja dem IR-Spektrum einer neutralen Verbindung entnommen werden und nicht identisch mit denen eines Molekülions sein müssen, die Unkenntnis der genauen Zahl der effektiven Schwingungen und der Energieverteilungsfunktionen warfen jedoch Probleme auf, die

bisher nicht gelöst werden konnten. Aufgrund dieser Argumente wie auch der oben erwähnten, nicht bewiesenen Primärannahmen von EYRING und Mitarb. stieß die QET auf Zurückhaltung bei einer Mehrheit an Massenspektroskopikern, zumal die QET an komplizierteren Molekülen scheiterte.

B. Das Konzept der Produktstabilität (8).

Das Konzept der Produktstabilität geht von der plausiblen Annahme aus, daß bei konkurrierenden Zerfallsreaktionen die Spaltprodukte (Ion und Neutralteilchen) mit den kleinsten Bildungsenthalpien gebildet werden. Die freie Bildungsenthalpie ΔH_f eines in einer Fragmentierung



gebildeten Ions A^+ ist definiert als

$$\Delta H_f(A^+) = IP(A\cdot) + \Delta H_f(A\cdot) \quad (4)$$

$IP(A\cdot)$ ist das Ionisationspotential des Radikals A.

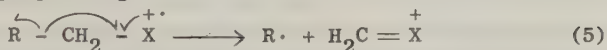
Eine wesentliche Beschränkung in der Anwendung dieses Konzepts besteht darin, daß die Strukturen der Spaltprodukte in den meisten Fällen nicht bekannt sind und deshalb über Bildungsenthalpien keine sicheren Aussagen möglich sind.

C. Das Konzept der lokalisierten Ladung bzw. Radikalstelle (9).

Unter dem Konzept der lokalisierten Ladung bzw. Radikalstelle versteht man die Auslösung einer Reaktion in einem Molekülion durch eine lokalisierte Ladungs- bzw.

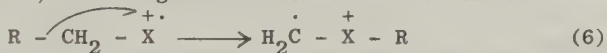
Radikalstelle nach folgenden Reaktionswegen:

1. Bindungsspaltung:



2. Umlagerung unter Wanderung eines Radikalzentrums:

Es entsteht eine neue, besser stabilisierte Radikalstelle, die Folgereaktionen einleiten kann:



Wenn im folgenden nur von dem Konzept der lokalisierten Ladung oder von Ladungslokalisierung gesprochen wird, halten wir uns an eine Gepflogenheit in der Literatur. Es ist selbstverständlich, daß als Ursache für die Reaktionen (einfache Bindungsspaltung nach Gl.(5) oder Primärschritt in einer Umlagerung nach Gl.(6)) die beiden Effekte, Auslösung durch lokalisierte Ladung oder Auslösung durch eine Radikalstelle miteinander identisch sind. Erst im Folgeschritt kann es bei einer Umlagerung zu einer Trennung von radikalischem Zentrum und Ladungsort kommen (Gl.(6)).

Bei Elektronenstoßenergien über dem Ionisationspotential eines Moleküls ist es nicht möglich, zu unterscheiden, welches Elektron aus welchem Orbital entfernt worden ist. Man nimmt daher an, daß in einem Kaskadenprozeß ein Elektron aus dem am höchsten besetzten Orbital (Aromat, einsames Elektronenpaar eines Heteroatoms) sehr rasch in die Elektronenlücke fällt, falls dieses Orbital nicht zufällig am primären Ionisierungsprozeß beteiligt war. Diese Annahme erfordert die Kenntnis des am leichtesten gebundenen Elektrons, die oft nicht vorhanden ist.

Das Konzept der lokalisierten Ladung hat in der Praxis bei der qualitativen Deutung von Massenspektren sehr weite Anwendung gefunden ⁽¹⁰⁾, von der theoretischen Seite sind jedoch Einwände erhoben worden.

Nach LENNARD-JONES und POPLÉ ⁽¹¹⁾ kann Methan in seinem Grundzustand entweder als delokalisiertes System von Molekülorbitalen oder mit großer Annäherung als ein lokalisiertes System von σ -Orbitalen beschrieben werden. Bei der Betrachtung von Eielektronensystemen wie CH_4^+ ist jedoch das lokalisierte Orbitalbild nicht zutreffend, das einsame Elektron muß vielmehr als ein aus einem delokalisierten Molekülorbital entferntes beschrieben werden.

MO-Berechnungen über die Ladungsverteilung in einer monofunktionellen Verbindung wurden von KRIER, LORQUET und BERLINGIN ⁽¹²⁾ durchgeführt. Danach ist im Äthylamin-Radikalkation die positive Ladung stark delocalisiert und wird nur zu etwa 50 Proz. von der Aminogruppe übernommen. Bei aliphatischen Ketonen ergaben Rechnungen, daß auch hier nur etwa die Hälfte der positiven Ladung an der Carbonylgruppe lokalisiert ist ⁽¹³⁾.

Eine realistischere Betrachtungsweise ergibt also das Bild einer nur teilweisen Ladungslokalisierung. Bei monofunktionellen Verbindungen dürfte dies gegenüber einer vollständigen Ladungslokalisierung, wie es die Gl. (5) und (6) zum Ausdruck bringen, wohl kaum ins Gewicht fallen, da die funktionelle Gruppe nach wie vor die ausgezeichnete Position ist.

Die Situation wird jedoch komplizierter bei bi- oder polyfunktionellen Verbindungen. Theoretische Berechnungen über die Ladungsverteilung liegen bisher nicht vor. Experimentell konnte aber gezeigt werden ⁽¹⁴⁾, daß die Ionisationspotentiale polysubstituierter Alkane (Substituenten durch mindestens zwei C-Atome getrennt) innerhalb experimenteller Fehlergrenzen gleich dem Ionisationspotential eines strukturell analogen monosubstituierten Alkans mit dem niedrigsten Ionisationspotential ist. (Konzept der isolierten Ionisation) ⁽¹⁵⁾.

Die positive Ladung sollte sich also in einem polysubstituierten Alkan vornehmlich an dem Substituenten befinden, der am leichtesten ein Elektron abspalten kann. Man darf dann annehmen, daß im wesentlichen diese Position mit dem niedrigsten Ionisationspotential das Reaktionsverhalten des Moleküls bestimmt und Anlaß zu den wichtigsten Fragmentierungen und Umlagerungen geben sollte.

Die Rationalisierung der Zerfallswege mit Hilfe des Konzepts der lokalisierten Ladung hat sich selbst bei polyfunktionellen Verbindungen sehr gut bewährt, obwohl die Fragmentierung von Methionin und Selenomethionin Anlaß zu Kontroversen gegeben hat ⁽¹⁶⁾. Die Ladungslokalisierung wird indes von den meisten Autoren intuitiv vorgenommen und ist daher nicht frei von Willkür. Der wesentliche Nachteil in der Anwendung des Konzepts besteht jedoch in der nachträglichen Erklärung von Zerfallswegen, während Voraussagen nicht oder nur qualitativ gemacht werden können.

Die Problematik der Anwendung der QET und der qualitative Charakter der beiden Konzepte der Produktstabilität und der lokalisierten Ladung sind der Grund für die unterschiedliche Auffassung der Autoren zu der Natur elektronenstoßinduzierter Zerfälle organischer Moleküle ⁽¹⁷⁾. Jedem der drei Ansätze ist jedoch ein gewisser Gültigkeitsbereich nicht abzusprechen.

In der vorliegenden Arbeit wird der Versuch gemacht, die QET über Ionisationspotentiale mit dem Konzept der lokalisierten Ladung und der Produktstabilität zu verknüpfen ⁽¹⁸⁾, um so einer quantitativen Analyse oder Berechnung des Massenspektrums auch einer komplizierten Verbindung näher zu kommen. Als Modellverbindungen wurden die Methylester ω -substituierter Alkansäuren gewählt. Es ist zu erwarten, daß sie ein einfaches Zer-

fallsschema aufweisen, das eine Aussage über den Einfluß der beiden endständigen funktionellen Gruppen auf die Fragmentierung zuläßt. Charakteristisch für diesen Verbindungstyp ist eine in der Massenspektrometrie sehr bedeutsame Umlagerung, die McLafferty-Umlagerung ⁽¹⁹⁾, die im folgenden ebenfalls unser Interesse beanspruchen wird.

II. Die Ladungsverteilung in Molekülonen bifunktioneller Verbindungen des Typs $X(CH_2)_nCO_2CH_3$:

A. Die Anwendung des Konzepts der isolierten Ionisation auf ω -substituierte Alkansäure-methylester.

Nach dem Konzept der isolierten Ionisation bestimmt der Substituent X oder die Carbomethoxygruppe das Ionisationspotential IP der einzelnen Glieder der drei untersuchten Verbindungsreihen

$X(CH_2)_nCO_2CH_3$, $n = 3, 4$ und 5

X = tert.- C_4H_9O , i- C_3H_7O , C_2H_5O , CH_3O , J
Br, Cl, NO_2 , CN und F (C_6H_5 , $(CH_3)_2N$)

Als Bezugspunkte bei der Abschätzung, welche Seite des Molekülonen das Ionisationspotential der einzelnen Verbindung festlegt und damit bevorzugt die Ladung trägt, wurden die Ionisationspotentiale $IP(CH_3X)$ und $IP(CH_3CO_2CH_3)$ gewählt. Sie sollten im Hinblick auf den jeweiligen Rest des Molekülonen die Situation an den Kettenenden besser reflektieren als die Ionisationspotentiale $IP(X)$ und $IP(CO_2CH_3)$.

B. Die Ionisationspotentiale von Referenzsubstanzen RX und Essigsäure-methylester.

Die Ionisationspotentiale von Verbindungen des Typs CH_3X und C_2H_5X zeigen, soweit sie zugänglich waren (20), daß $IP(CH_3X)$ die Größenordnung von $IP(C_2H_5X)$ festlegt (Tab.1). Man erkennt, daß $IP(C_2H_5X)$ durchschnittlich um 0,25 eV kleiner ist als $IP(CH_3X)$. Danach sollte $IP(C_2H_5OCH_3)$ etwa 9,8 eV betragen. Die Abnahme der Ionisationspotentiale in der Reihe $IP(CH_3OH) = 10,85$ eV, $IP(C_2H_5OH) = 10,65$ eV

und $\text{IP}(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{OH}) = 10,27 \text{ eV}$ läßt darauf schließen, daß allgemein mit zunehmender Methylgruppenzahl das Ionisationspotential um etwa $0,2 \text{ eV}$ je Methylgruppe sinkt.

Tab.1: Ionisationspotentiale der Verbindungen CH_3X , $\text{C}_2\text{H}_5\text{X}$ und Essigsäure-methylester (20). Durchschnittliche Meßfehlerbreite $\pm 0,1 \text{ eV}$.

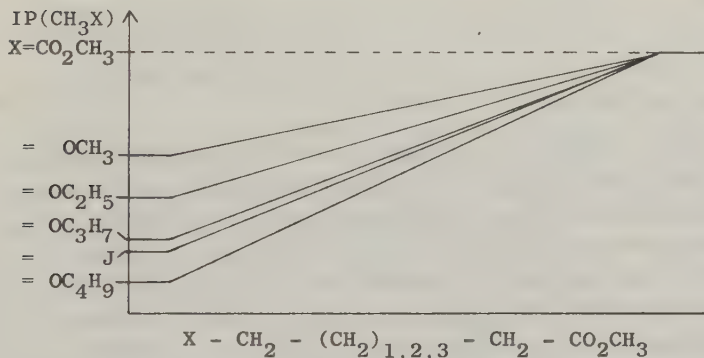
CH_3X	eV	$\text{C}_2\text{H}_5\text{X}$	eV
$\text{CH}_3\text{-N}(\text{CH}_3)_2$	8,32	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-N}(\text{CH}_3)_2$	-
$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_5$	8,82	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-C}_6\text{H}_5$	8,76
$\text{CH}_3\text{-OC}(\text{CH}_3)_3$	$\sim 9,4$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-OC}(\text{CH}_3)_3$	-
$\text{CH}_3\text{-J}$	9,54	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-J}$	9,33
$\text{CH}_3\text{-OCH}(\text{CH}_3)_2$	$\sim 9,6$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-OCH}(\text{CH}_3)_3$	-
$\text{CH}_3\text{-OC}_2\text{H}_5$	$\sim 9,8$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-OC}_2\text{H}_5$	9,65
$\text{CH}_3\text{-OCH}_3$	10,0	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-OCH}_3$	-
$\text{CH}_3\text{-Br}$	10,54	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-Br}$	10,29
$\text{CH}_3\text{-NO}_2$	11,13	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-NO}_2$	10,88
$\text{CH}_3\text{-Cl}$	11,22	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-Cl}$	10,97
$\text{CH}_3\text{-CN}$	12,2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-CN}$	11,84
$\text{CH}_3\text{-F}$	12,85	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-F}$	12,0 (21)
$\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{CH}_3$	10,5 (22)	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-CO}_2\text{CH}_3$	10,15

Für die Verbindungen Äthyl-methyläther, i-Propyl-methyläther und tert.-Butyl-methyläther sollten die Ionisationspotentiale im Bereich zwischen $9,8$ und $9,4 \text{ eV}$, also mit Sicherheit unter dem Wert $10,5 \text{ eV}$ für Essigsäure-methylester liegen. Die geschätzten Werte sind in Tab.1 aufgeführt.

C. Hypothetische Lagen der Ionisationspotentiale in der Verbindungsreihe $\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{CH}_3$ ($n = 3, 4, 5$).

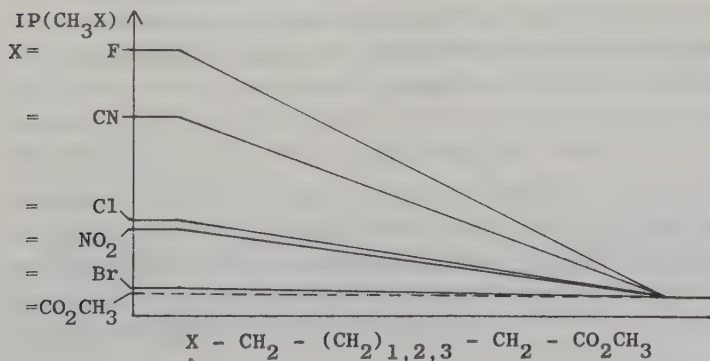
Bezüglich der Lage der Ionisationspotentiale in den ω -substituierten Alkansäure-methylestern können zwei Grenzfälle angenommen werden.

1. Das Ionisationspotential der X-Seite liegt unter dem Wert für die Carbomethoxy-Seite der ω -substituierten Butan-, Pentan- und Hexansäure-methylester:



Die Ionisationspotentiale der Alkansäure-methylester $X(CH_2)_nCO_2CH_3$ ($n = 3,4,5$) werden in diesem Fall nach dem Konzept der isolierten Ionisation durch das Ionisationspotential $IP(CH_3X)$ bestimmt: Die X-Seite sollte dann im wesentlichen die Ladung tragen und das bevorzugte Reaktionszentrum des Molekülions sein.

2. Die Carbomethoxy-Seite der ω -substituierten Butan-, Pentan- und Hexansäure-methylester ist die Position mit dem niedrigsten Ionisationspotential:



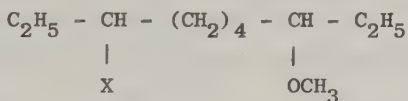
Das Ionisationspotential der ω -substituierten Alkansäure-methylester $\text{IP}(\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{CH}_3)$ ($n = 3, 4, 5$) wird dann durch das Ionisationspotential des Essigsäure-methylesters $\text{IP}(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3) = 10,5 \text{ eV}$ bestimmt und sollte für $\text{X} = \text{Br}, \text{NO}_2, \text{Cl}, \text{CN}$ und F bei $10,5 \text{ eV}$ liegen. In diesem Fall ist das reaktive Zentrum für die Carbomethoxy-Seite des Moleküliions zu erwarten.

Die beiden Grenzfälle 1. und 2. kennzeichnen die Situation im Groben und sollten die Erklärung für die Hauptfragmentierungen geben. Möglicherweise erkennt man durch diese Art der Behandlung feinere Zusammenhänge. Dazu betrachten wir den Fall $\text{IP}(\text{CH}_3\text{X}) > \text{IP}(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3)$. Man erwartet bevorzugte Bruchstückbildung auf der Carbomethoxy-Seite des Moleküliions $\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{CH}_3^+$ ($n = 3, 4, 5$) sowohl für $\text{X} = \text{Br}$ als auch für $\text{X} = \text{F}$. Beeinflusst nun auch die Höhe der Differenz $\Delta\text{IP} = \text{IP}(\text{CH}_3\text{X}) - \text{IP}(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3)$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{NO}_2, \text{Cl}, \text{CN}$ und F) den Zerfall des Moleküliions und läßt sich über die Bruchstückbildung im Experiment eine Beziehung von $\text{IP}(\text{CH}_3\text{X})$ zu $\text{IP}(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3)$ herleiten? Sollte dies der Fall sein, muß nach dem Konzept der lokalisierten Ladung im X-Teil des Moleküliions Partialladung vorhanden sein, die von der Größe des Betrages für $\text{IP}(\text{CH}_3\text{X})$ abhängig ist. Eine Analyse der Massenspektren würde dann indirekt Aufschluß über die Verteilung der Ladung in beiden Reaktionszentren geben. Eine derartige Beziehung müßte als quantitative Fassung des Konzepts der lokalisierten Ladung betrachtet werden.

III. Die 70 eV-Spektren von 4-substituierten Butansäuremethylestern.

A. Allgemeine Bemerkungen.

Qualitative Untersuchungen über den Einfluß funktioneller Gruppen auf den Zerfall in der Nachbarschaft dieser Gruppen liegen vor ⁽²³⁾. REMBERG und SPITELLER ⁽²⁴⁾ konnten in einer Untersuchung über den Zerfall bifunktionaler Verbindungen an der Verbindungsreihe



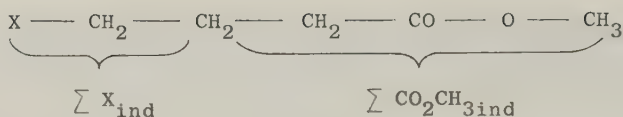
die folgende Reihe der Substituenten nach steigendem Einfluß auf die Bruchstückbildung aufstellen:



Sie berücksichtigten Fragmentierungen und Umlagerungen.

Nach der QET unterscheiden sich Umlagerungen von einfachen Bindungsspaltungen durch einen niedrigeren Frequenzfaktor ($\sim 10^9 \text{ sec}^{-1}$ gegenüber $\sim 10^{13} \text{ sec}^{-1}$ bei Fragmentierungen) und einer niedrigeren Aktivierungsenergie. Umlagerungen sind also relativ langsame Prozesse, bei denen durch konformative Beweglichkeit die erforderliche, sterisch günstigste Anordnung der Atome auch erreicht werden kann, während in einer schnellen Reaktion, wie der einfachen Bindungsspaltung, die eigentliche Struktur des Moleküls häufig sehr gut reflektiert wird.

Es schien daher zweckmäßig, Fragmentierungen und Umlagerungen getrennt zu behandeln, soweit sie als solche in den Massenspektren zu erkennen waren. Im folgenden finden nur die primären Bindungsbrüche Berücksichtigung, wie sie in der Skizze dargestellt sind:



Nach der Regel von Audier (25) übernimmt in einer Fragmentierung das Bruchstück mit dem niedrigeren Ionisationspotential die Ladung. Sind die IP-Werte der beiden Spaltprodukte von vergleichbarer Größe, dann können beide Fragmente im Massenspektrum erscheinen (26). Bei der Abspaltung von z.B. XCH_2 , einer durch Partialladung an X ausgelösten Fragmentierung, muß also mit dem Auftreten von zwei Ionen, XCH_2^+ und $(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{CH}_3^+$, gerechnet werden. Für die übrigen Fragmentierungen gilt eine analoge Überlegung.

X und die Carbomethoxy-Gruppe konkurrieren also um die Ladung in den 4-substituierten Butansäure-methylestern. Falls die oben gemachten Annahmen zutreffen und sich Ladung und damit Reaktionszentrum bevorzugt am Ort des niedrigeren Ionisationspotentials befinden, sollten die Ionensummen $\sum X_{\text{ind}}$, der durch die funktionelle Gruppe X induzierten Fragmentierungen und $\sum \text{CO}_2\text{CH}_3_{\text{ind}}$, der durch die Carbomethoxy-Gruppe induzierten Fragmentierungen dies zu erkennen geben.

B. Durch die funktionelle Gruppe X induzierte Fragmentierungen.

In Tab.2 sind die Ionenintensitäten der von der funktionellen Gruppe X induzierten Fragmentierungen für die 4-substituierten Butansäure-methylester in Proz. des Totalionenstroms TI zusammengestellt. Ein Vergleich der Summe der Fragmentionen $\sum X_{\text{ind}}$ mit dem Ionisationspotential $\text{IP}(\text{CH}_3\text{X})$ zeigt den steilen Anstieg der Ionensumme $\sum X_{\text{ind}}$,

sobald $IP(CH_3X)$ den Wert $IP(CH_3CO_2CH_3) = 10,5$ eV für das Ionisationspotential von Essigsäure-methylester unterschritten hat.

Tab.2: Intensitäten der Fragmentationen 4-substituierter Butansäure-methylester (% TI, 70 eV), die durch Spaltung auf der X-Seite entstanden ($\sum X_{ind}$).
R = tert.- C_4H_9 (+), i- C_3H_7 (>), C_2H_5 (∧) und CH_3 (—), X = J, Br, NO_2 , Cl, CN und F.

	+	J	>	∧	—	Br	NO_2	Cl	CN	F
RO^+ bzw. X^+	0,54	1,44	11,47	5,62	—	—	0,69	—	—	—
$(CH_2)_3CO_2CH_3^+$	19,44	20,96	11,84	3,75	—	3,97	2,07	3,2	0,29	—
R^+	11,16	—	6,66	5,2	—	—	—	—	—	—
$O(CH_2)_3CO_2CH_3^+$	15,66	—	15,54	9,73	—	—	—	—	—	—
$ROCH_2^+$, XCH_2^+	—	1,93	—	0,23	22,01	1,32	1,61	0,87	0,54	—
$(CH_2)_2CO_2CH_3^+$	6,66	—	9,99	7,12	0,99	—	1,15	—	0,81	0,83
$\sum X_{ind}$	53,46	24,33	55,50	31,65	—	5,29	5,52	4,07	1,64	0,83
$IP(CH_3X)$	~9,4	9,54	~9,6	~9,8	10,0	10,54	11,13	11,21	12,2	12,85

Die Daten der Tab.2 zeigen somit eindringlich die Gültigkeit des Konzepts der lokalisierten Ladung. Die Abhängigkeit der Ionensummen $\sum X_{ind}$ vom Ionisationspotential $IP(CH_3X) > 10,5$ eV deutet darauf hin, daß auf der X-Seite des Molekülions umso weniger Ladung lokalisiert ist, $\sum X_{ind}$ also abnimmt, je größer $IP(CH_3X)$ wird. Der zunehmende Einfluß auf die Bruchstückbildung in der Reihe $Cl < Br < OCH_3$ ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von REMBERG und SPITELLER (24).

Die Auswertung des Massenspektrums von 4-Methoxy-butan-säure-methylester bereitete Schwierigkeiten, da nicht unterschieden werden konnte, welche Seite des Molekülions OCH_3^+ abspaltet.

C. Durch die Carbomethoxy-Gruppe induzierte Fragmentierungen.

In Tab.3 sind die Ionenintensitäten der von der Carbomethoxy-Gruppe induzierten Fragmentierungen für die 4-substituierten Butansäure-methylester aufgeführt. Auch für CO_2CH_3 -induzierte Fragmentierungen ist das Konzept der lokalisierten Ladung erfüllt, wie der Vergleich der Ionensummen $\sum \text{CO}_2\text{CH}_3\text{ind}$ mit den Ionisationspotentialen $\text{IP}(\text{CH}_3\text{X})$ zeigt.

Tab.3: Intensitäten von Fragmentionen 4-substituierter Butansäure-methylester (% TI, 70 eV), die durch Spaltung auf der Carbomethoxy-Seite entstanden. ($\sum \text{CO}_2\text{CH}_3\text{ind}$).

	+O	J	>O	<O	-O	Br	NO ₂	Cl	CN	F
$\text{X}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2^+$	0,54	-	-	-	-	-	-	-	4,86	-
$\text{X}(\text{CH}_2)_3\text{CO}^+$	-	21,69	-	3,6	-	18,87	20,7	26,77	33,21	26,38
OCH_3^+	0,5	0,45	0,9	4,6	-	0,33	0,92	0,58	0,54	0,83
$\text{X}(\text{CH}_2)_3^+$	0,36	6,99	-	-	0,28	8,6	3,45	6,7	10,26	13,53
CO_2CH_3^+	13,32	14,94	5,9	12,2	22,01	4,96	30,59	5,82	4,86	8,01
$\text{X}(\text{CH}_2)_2^+$	-	4,34	-	6,25	3,12	0,66	0,23	-	1,62	0,33
$\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3^+$	-	-	1,85	5,6	-	-	1,4	-	-	0,33
$\sum \text{CO}_2\text{CH}_3\text{ind}$	14,72	48,41	8,55	32,25	-	33,42	57,29	39,87	55,35	49,41
$\text{IP}(\text{CH}_3\text{X})$	~ 9,4	9,54	~ 9,6	~ 9,8	10,0	10,54	11,13	11,22	12,2	12,85

Bevorzugtes Reaktionszentrum ist die Carbomethoxy-Seite der Butansäure-methylester $\text{X}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{CH}_3$ ($\text{X} = \text{F}, \text{CN}, \text{Cl}, \text{NO}_2, \text{Br}$) und man sieht, daß die Summe der Fragmentionen $\sum \text{CO}_2\text{CH}_3\text{ind}$ hier mit zunehmendem Ionisationspotential $\text{IP}(\text{CH}_3\text{X})$ insgesamt größer wird, entsprechend

einer zunehmenden Ladungslokalisierung auf der Carbo-methoxy-Seite der Verbindungen. Andererseits werden die Ionensummen $\sum \text{CO}_2\text{CH}_3\text{ind}$ für die Butansäure-methylester mit $\text{X} = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, $\text{i-C}_3\text{H}_7\text{O}$ und $\text{tert.-C}_4\text{H}_9\text{O}$ kleiner, weil jetzt die X-Seite des Moleküls das bevorzugte Reaktionszentrum ist (Tab.2).

Von dieser allgemeinen Gesetzmäßigkeit weicht 4-Jod-butansäure-methylester ab.

D. Das Verhältnis der Ionensummen $\sum \text{CO}_2\text{CH}_3\text{ind} / \sum \text{X}_{\text{ind}}$ für 4-substituierte Butansäure-methylester mit $\text{X} = \text{Br}, \text{NO}_2, \text{Cl}, \text{CN}$ und F .

Man sah, daß für die Ionisationspotentiale $\text{IP}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3)$, $\text{IP}(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{OCH}_3)$ und $\text{IP}(\text{tert.-C}_4\text{H}_9\text{OCH}_3)$ geschätzte Werte eingeführt wurden. Sie wurden benutzt, um einen qualitativen Zusammenhang aufzudecken. Für quantitative Betrachtungen sind diese Werte ungeeignet. Die Butansäure-methylester $\text{X}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{CH}_3$ mit $\text{X} = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, $\text{i-C}_3\text{H}_7\text{O}$ und $\text{tert.-C}_4\text{H}_9\text{O}$ werden daher im folgenden nicht mehr berücksichtigt.

Das Verhältnis der aus CO_2CH_3 -induzierten zu den aus X-induzierten Fragmentierungen gebildeten Ionensummen $\sum \text{CO}_2\text{CH}_3\text{ind} / \sum \text{X}_{\text{ind}}$ beträgt für die Methylester mit $\text{X} = \text{Br}, \text{NO}_2, \text{Cl}, \text{CN}$ und F :

	Br	NO ₂	Cl	CN	F
$\frac{\sum \text{CO}_2\text{CH}_3\text{ind}}{\sum \text{X}_{\text{ind}}}$	6,3	10,2	9,7	33,7	59,5

In Abb.1 sind die Verhältniswerte $\sum \text{CO}_2\text{CH}_3\text{ind} / \sum \text{X}_{\text{ind}}$ gegen die Ionisationspotentiale $\text{IP}(\text{CH}_3\text{X})$ für $\text{X} = \text{Br}, \text{NO}_2, \text{Cl}, \text{CN}$ und F aufgetragen. Die monoton steigende Kurve ($n = 3$) entspricht einer Funktion $y = m^z$.

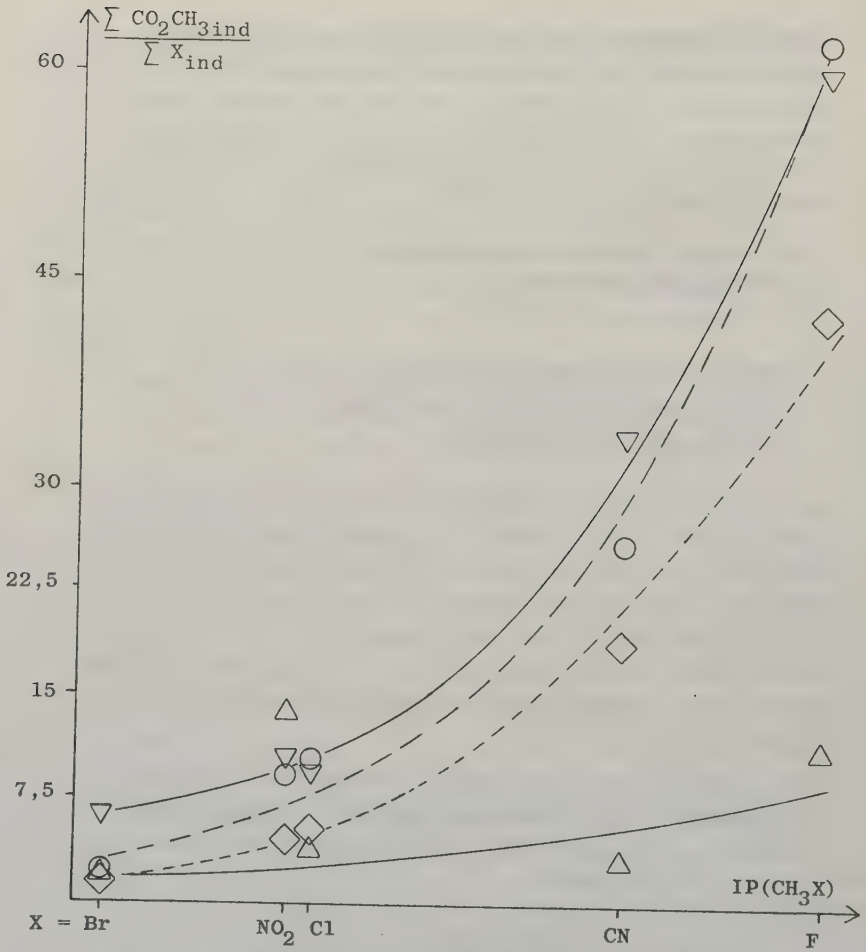


Abb.1: Die Abhängigkeit der Verhältnisse der Ionensummen

$\frac{\sum \text{CO}_2\text{CH}_3\text{ind}}{\sum \text{X}_{\text{ind}}}$ vom Ionisationspotential $\text{IP}(\text{CH}_3\text{X})$ für die Verbindungsreihen $\text{X}(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{CH}_3$, $n = 3, 5$, $\text{X} = \text{Br}, \text{NO}_2, \text{Cl}, \text{CN}, \text{F}$.

Butansäurederivate ($n=3$): exp.: ∇ — ∇ ber.: $\circ$ — $\circ$

Hexansäurederivate ($n=5$): exp.: $\triangle$ — $\triangle$ ber.: $\diamond$ — $\diamond$

Aus den Meßdaten (Tab.2 und 3) geht hervor, daß

$$y = \frac{\sum \text{CO}_2\text{CH}_3\text{ind}}{\sum X_{\text{ind}}} = a \cdot \left(\text{IP}(\text{CH}_3\text{X}) \right)^z \quad (7)$$

ist, eine Beziehung, die das Konzept der lokalisierten Ladung beinhaltet und den Einfluß der Ionisationspotentiale $\text{IP}(\text{CH}_3\text{X})$ auf die Summe der Fragmentionen $\sum \text{CO}_2\text{CH}_3\text{ind}$ und $\sum X_{\text{ind}}$ wiedergibt.

Da die Intensität eines Fragmentions ein Ausdruck für die Geschwindigkeitskonstante k seines Zerfallsweges ist ⁽²⁷⁾ und im wesentlichen nur primäre Bindungsspaltungen berücksichtigt werden, gilt unter der Voraussetzung, daß die lokalisierte Ladung den Zerfall in ihrer Nachbarschaft auslöst:

$$\sum \text{CO}_2\text{CH}_3\text{ind} = c \cdot k_u$$

$$\sum X_{\text{ind}} = c \cdot k_v$$

Diese Voraussetzung ist, wie man sah, in der Verbindungsreihe $\text{X}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{CH}_3$ erfüllt. Für das Verhältnis der Ionensummen erhält man dann:

$$y = \frac{\sum \text{CO}_2\text{CH}_3\text{ind}}{\sum X_{\text{ind}}} = \frac{k_u}{k_v} \quad (8)$$

$u, v = 1, 2, 3, \dots$ sind die Anzahl der Zerfälle auf der Carbomethoxy- und der X-Seite des Moleküliions.

Mit Gl.(7) ergibt sich die Beziehung:

$$\frac{k_u}{k_v} = a \cdot \left(\text{IP}(\text{CH}_3\text{X}) \right)^z \quad (9)$$

Gl.(9) beschreibt die Gesamtsituation eines fragmentierenden, bifunktionellen Moleküliions. Bei Kenntnis der Größen a und z , ließen sich die addierten Ionenintensi-

täten der von den beiden funktionellen Gruppen induzierten Fragmentierungen berechnen. Die folgenden Betrachtungen haben deshalb die Bestimmung von a und z in Gl.(9) zum Ziel. Angesichts der Komplexität von Gl.(9) wird zunächst der Einzelfall einer Fragmentierung gründlich behandelt, ehe wir uns der Lösung von Gl.(9) und somit einer quantitativen Formulierung des Konzepts der lokalisierten Ladung wieder zuwenden.

IV. Quantitative Berechnungen von Massenspektren mit Hilfe einer modifizierten QET.

A. Vorbemerkungen und Annahmen zur Entwicklung einer modifizierten QET.

Auf S.3 wurde berichtet, daß der übliche Weg zur Lösung der Gl.(2) und (3) die Einführung von Energieverteilungsfunktionen erforderlich macht, deren Herleitung jedoch Schwierigkeiten bereitet. Dieser Weg soll hier nicht eingeschlagen werden. Die folgenden Bemühungen gelten vielmehr der Einführung eines festen Energiewertes in Gl.(3). Diesem Vorgehen liegt die Annahme zugrunde, daß eine bestimmte Fragmentierung von einem konkreten Energiewert des Moleküls aus erfolgt. Für eine Anzahl von Fragmentierungen, wie sie in einem Massenspektrum beobachtet werden, steht dann die gleiche Anzahl konkreter, jedoch voneinander verschiedener Werte für die interne Energie des Moleküls. Es gibt experimentelle Hinweise auf die Größe dieser Energiewerte.

Der Verlauf von Ionenstromkurven (Ionenintensitäten in Proz. TI gegen die Energie des Elektronenstroms in eV) gibt zu erkennen, daß sich das Fragmentierungsverhalten organischer Verbindungen bei Elektronenenergien im Bereich zwischen 30 - 70 eV nicht mehr wesentlich ändert (28). Die Ionenstromkurven unserer Verbindungsreihe $X(CH_2)_3CO_2CH_3$ bestätigen diese Beobachtung. In Abb.2 sind die Ionenstromkurven für die einzelnen Fragmentionen des 4-Chlor-butansäure-methylesters als typisches Beispiel dargestellt. Man sieht, wie im Bereich ab 30 - 33 eV die Ionenintensitäten aller Fragmentionen praktisch konstant bleiben. Diese wohlbekannte Tatsache fand bisher in der Literatur (29) erstaunlicherweise wenig Beachtung. Man muß daraus schließen, daß sich das

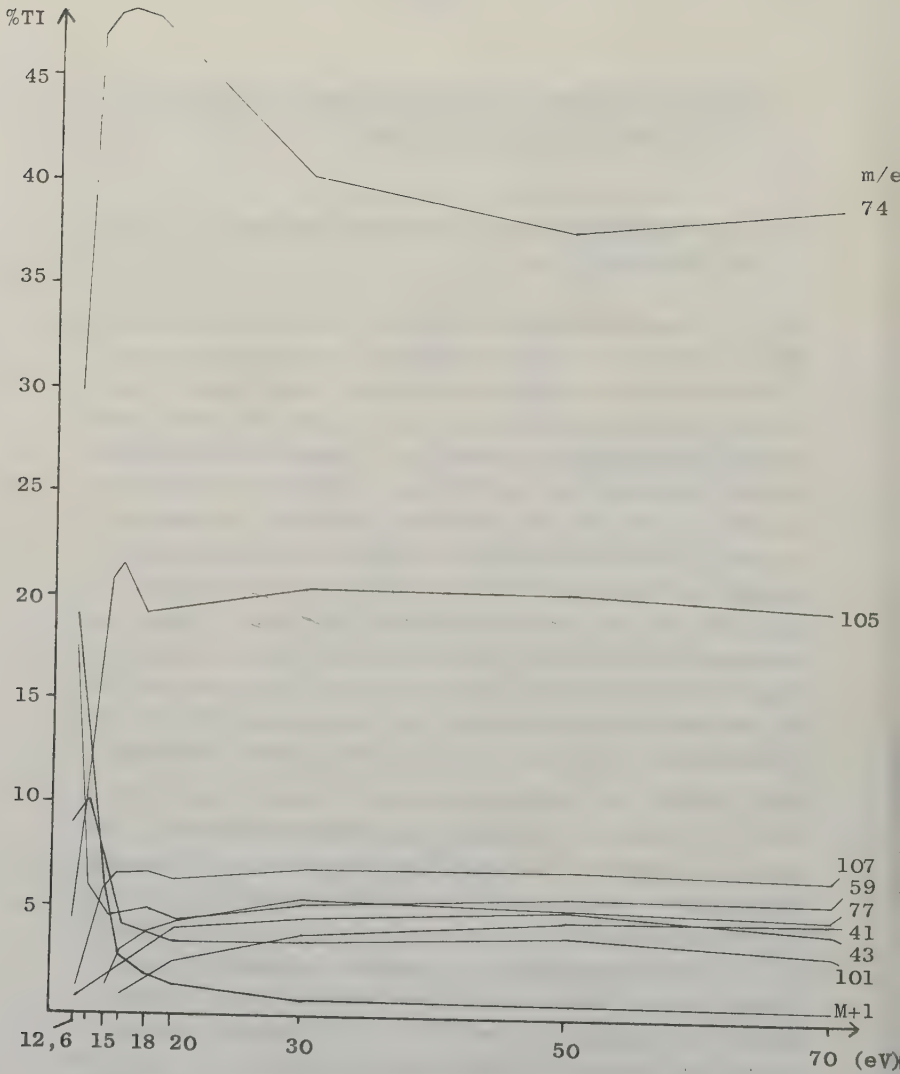


Abb.2: Abhängigkeit der Ionenintensitäten (% TI) der Fragmentationen des 4-Chlor-butansäure-methylesters von der Energie des Elektronenstroms. (s. Anhang S. 87).

Molekülion in einem inneren Gleichgewicht befindet und Elektronen mit höherer Energie als etwa 30 - 33 eV die Situation im Molekülion $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{CH}_3^+$ kaum noch verändern. Die Absorption von Energie aus dem Elektronenstrom hat bei 30 - 33 eV offenbar einen Sättigungswert erreicht. Es liegt daher die Annahme nahe, daß die interne Energie der Molekülionen $\text{X}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{CH}_3^+$ bei Elektronenenergien von 70 eV um einen Wert von etwa 31,5 eV relativ zum Grundzustand des ungeladenen Moleküls streut.

Bezugspunkt bei quantitativen Betrachtungen ist üblicherweise der Grundzustand des Moleküls $\bar{E} - \text{IP}^{(30)}$, so daß man für die Butansäurederivate $\text{X}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{CH}_3$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{NO}_2, \text{Cl}, \text{CN}$ und F) Energiewerte erhält, die im Bereich $E(\text{X}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{CH}_3^+) = \bar{E}(\text{X}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{CH}_3) - \text{IP}(\text{X}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{CH}_3) = 31,5 - 10,5 = 21 \text{ eV}$ liegen sollten. Dies sollte der Energiebereich sein, von dem aus die Molekülionen in der oben angenommenen Weise (aus einem für die jeweilige Fragmentierung charakteristischen Energiewert heraus) zerfallen.

Die Ansichten in der Literatur über die Größe der internen Energie von Molekülionen schwanken von etwa 2 - 10 eV über dem Ionisationspotential des Moleküls ⁽²⁸⁾.

Konkrete Energiewerte wurden von CHUPKA ⁽³¹⁾ in Gl. (2) und (3) eingesetzt, um die Gültigkeit dieser Beziehungen mit Hilfe photochemisch bestimmter Daten zu überprüfen.

Im folgenden wird zum Zweck der Ableitung einer modifizierten Form der QET Gl. (3) das einfache schwingungsfähige Modell einer bifunktionellen Verbindung



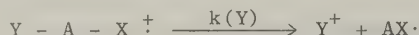
betrachtet, deren Kohlenwasserstoffkette A elektrisch leitet. Der Forderung von EYRING und Mitarb. ⁽¹⁾ nach einer schnellen und gleichmäßigen Verteilung der Über-

schoßenergie auf alle möglichen Energiezustände des Moleküllions ist damit Genüge getan.

B. Die Entwicklung einer modifizierten QET Gl.(3).

1. Zur Bildung von Y^+ aus der Fragmentierung von $Y-A-X^+$.

Alle bisherigen Anwendungen von Gl.(2) oder (3) auf Reaktionen wie z.B.:



erfaßten nur einen Prozeß, nämlich die Bildung von Y^+ . Tatsächlich wird aber auch AX^+ gebildet (s. Tab.2 und 3, Ionen mit sehr kleiner Intensität sind dort nicht aufgeführt). Die Annahme ist daher berechtigt, daß die Abspaltung von Y^+ kein isolierter Vorgang ist. Man muß also in Gl.(3) eine gegenseitige Bildungsabhängigkeit von Y^+ und AX^+ berücksichtigen und durch eine Energiebeziehung geeigneter Form zum Ausdruck bringen. Da Energieverlust durch Stoß oder Strahlung bei den hier betrachteten Reaktionen ausgeschlossen werden kann ⁽³²⁾, gilt für die Energiebilanz der obigen Reaktion:

$$E_1'(YAX^+) = E_1''(YAX) + IP(YAX) = E(Y^+) + E(AX^+) + D(Y-A)$$

D ist die Dissoziationsenergie der Y-A-Bindung. Die Energie eines Teilchens ist seinem Ionisationspotential proportional ⁽¹⁸⁾, sodaß ebenfalls gelten sollte:

$$E_1'(YAX^+) = C \cdot (IP(Y^+) + IP(AX^+) + D(Y-A))$$

mit $C > 1$. Durch Umformung wird:

$$E_1(YAX^+) = \frac{E_1'(YAX^+)}{C} = IP(Y^+) + IP(AX^+) + D(Y-A)$$

und nach Gl.(3) mit $x = (s-1)/2$ bis $(s-1)/3$ für die Zahl der effektiven Schwingungen:

$$k(Y) = \nu_1 \left(\frac{E_1 - \epsilon_0}{E_1} \right)^x = \nu_1 \left(\frac{IP(Y\cdot) + IP(AX\cdot) + D(Y-A) - \epsilon_0}{IP(Y\cdot) + IP(AX\cdot) + D(Y-A)} \right)^x \quad (10)$$

Führt man die allgemeine Beziehung für die Aktivierungsenergie ϵ_0 (33):

$$\epsilon_0 = AP(Y^+) - IP(YAX) \quad (11)$$

mit dem Erscheinungspotential AP des Fragmentions Y^+ und dem Ionisationspotential IP des Moleküls YAX ein und ersetzt das Erscheinungspotential AP nach der Regel von STEVENSON (34) durch das Ionisationspotential des Y-Radikals $IP(Y\cdot)$ und der Dissoziationsenergie der gespaltenen Bindung $D(Y-A)$:

$$AP(Y^+) = IP(Y\cdot) + D(Y-A) \quad (12)$$

dann erhält man mit Gl. (10):

$$k(Y) = \nu_1 \left(\frac{IP(Y\cdot) + IP(AX\cdot) + D(Y-A) - IP(Y\cdot) - D(Y-A) + IP(YAX)}{IP(Y\cdot) + IP(AX\cdot) - D(Y-A)} \right)^x$$

$$k(Y) = \nu_1 \left(\frac{IP(AX\cdot) + IP(YAX)}{IP(Y\cdot) + IP(AX\cdot) - D(Y-A)} \right)^x \quad (13)$$

Gl. (13) bezieht sich auf den Grundzustand des ungeladenen Moleküls $E_1'(YAX^+) = E_1''(YAX) + IP(YAX)$ (s.o.) und muß daher auf den Grundzustand des Moleküls $E_1'(YAX^+) - IP(YAX)$ reduziert werden. Für die Geschwindigkeitskonstante $k(Y)$ der obigen Reaktion ergibt sich dann die Beziehung:

$$k(Y) = \nu_1 \left(\frac{IP(AX\cdot) + IP(YAX) - IP(YAX)}{IP(Y\cdot) + IP(AX\cdot) - D(Y-A)} \right)^x$$

$$k(Y) = \nu_1 \left(\frac{IP(AX\cdot)}{IP(Y\cdot) + IP(AX\cdot) - D(Y-A)} \right)^x \quad (14)$$

die den Einfluß von $IP(AX\cdot)$ auf die Bildung von Y^+ erfaßt: $k(Y)$ wird größer, wenn $IP(AX\cdot)$ steigt. Gl. (14)

erscheint plausibel und kann als quantitative Formulierung der Regel von AUDIER ⁽²⁵⁾, nach der das Fragment mit dem niedrigeren Ionisationspotential die Ladung übernimmt, angesehen werden.

Für einfache elektronenstoßinduzierte Fragmentierungen liegen die Geschwindigkeitskonstanten nach Schätzungen in der Literatur ⁽³⁵⁾ im Bereich von 10^4 bis 10^6 sec^{-1} . Genaue Werte aus der Massenspektrometrie sind nicht bekannt. Für die durch Photoionisation (Energie der Photonen um 10 eV) ausgelöste Reaktion $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+ \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\cdot + \text{CH}_2\text{NH}_2^+$ bestimmte CHUPKA ⁽³¹⁾ die Geschwindigkeitskonstante zu $k(\text{CH}_2\text{NH}_2) = 1,7 \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}$.

Bei der Anwendung von Gl. (14) auf diese Reaktion benötigt man die Ionisationspotentiale der freien, neutralen Fragmente. $\text{IP}(\text{CH}_2\text{NH}_2\cdot)$ ist nicht bekannt, es kann nach der Regel von STEVENSON Gl. (12) aus der Reaktion $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2^+ \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\cdot + \text{CH}_2\text{NH}_2^+$ berechnet werden und beträgt:

$$\begin{aligned}\text{IP}(\text{CH}_2\text{NH}_2\cdot) &= \text{AP}(\text{CH}_2\text{NH}_2^+) - D(\text{C}-\text{C}) = 9,71^{(20)} - 3,4^{(36)} \\ \text{IP}(\text{CH}_2\text{NH}_2\cdot) &= 6,31 \text{ eV}\end{aligned}$$

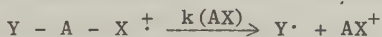
Mit $\text{IP}(\text{C}_2\text{H}_5\cdot) = 8,4 \text{ eV}^{(37)}$ und der von CHUPKA verwendeten, theoretisch berechneten Schwingungsfrequenz ⁽³⁸⁾ und der dort verwendeten Anzahl der Oszillatoren erhalten wir nach Gl. (2) mit dem Energieausdruck von Gl. (14) für die Geschwindigkeitskonstante:

$$\begin{aligned}k(\text{CH}_2\text{NH}_2) &= \nu \left(\frac{\text{IP}(\text{C}_2\text{H}_5\cdot)}{\text{IP}(\text{C}_2\text{H}_5\cdot) + \text{IP}(\text{CH}_2\text{NH}_2\cdot) + D(\text{C}-\text{C})} \right)^{N-1} \\ k(\text{CH}_2\text{NH}_2) &= 8,0 \cdot 10^{15} \left(\frac{8,4}{8,4+6,31+3,4} \right)^{30,5} = 5,3 \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}\end{aligned}$$

Die Übereinstimmung mit dem photochemisch bestimmten Wert ist gut und spricht für die Gültigkeit von Gl. (14).

2. Zur Bildung von AX^+ aus der Fragmentierung von $Y-A-X^+$.

In der zu der oben betrachteten, komplementären Reaktion



der Bildung von AX^+ , wird ebenfalls die Y-A-Bindung gespalten. Die Annahme ist daher berechtigt, daß die Frequenzfaktoren (nach Gl. (3)) für beide Reaktionen gleich sind. Eine zu oben analoge Energiebetrachtung

$$E_1'(YAX^+) = E_1''(YAX) + IP(YAX) = E(Y\cdot) + E(AX^+) + D(Y-A)$$

$$E_1'(YAX^+) = C \cdot (IP(Y\cdot) + IP(AX\cdot) + D(Y-A))$$

$$E_1'(YAX^+) = \left(\frac{E_1'(YAX^+)}{C} \right) = IP(Y\cdot) + IP(AX\cdot) + D(Y-A)$$

läßt erkennen, daß Komplementärreaktionen in Molekülionen ablaufen, die die gleiche interne Energie besitzen.

Man erhält mit $\epsilon_0 = AP(AX^+) - IP(YAX) = IP(AX\cdot) + D(Y-A) - IP(YAX)$ und $E_1 = IP(Y\cdot) + IP(AX\cdot) + D(Y-A)$ nach Reduktion auf den Grundzustand des Molekülions mit Gl. (3) für die Geschwindigkeitskonstante:

$$k(AX) = \nu_1 \left(\frac{IP(Y\cdot)}{IP(Y\cdot) + IP(AX\cdot) + D(Y-A)} \right)^x \quad (14a)$$

und man sieht, daß jetzt $k(AX)$ in seiner Größe durch den $IP(Y\cdot)$ -Wert bestimmt wird.

3. Die Verhältnissbildung der beiden Geschwindigkeitskonstanten in Komplementärreaktionen.

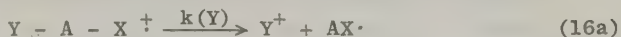
Die Regel von STEVENSON Gl. (12), mit der Gl. (14, 14a) erhalten wurde, ist an eine Bedingung geknüpft. Danach gilt entweder:

$AP(Y^+) = IP(Y\cdot) + D(Y-A)$, wenn $IP(Y\cdot) < IP(AX\cdot)$ oder
 $AP(AX^+) = IP(AX\cdot) + D(Y-A)$, wenn $IP(Y\cdot) > IP(AX\cdot)$ ist.

Diese Bedingung braucht für Komplementärreaktionen nicht berücksichtigt zu werden ⁽²⁶⁾. Man darf daher das Verhältnis $k(Y)/k(AX)$ bilden. Es wird, da die Ionenintensitäten den Geschwindigkeitskonstanten proportional sind und die Zahl der effektiven Schwingungen gleich sein sollte:

$$\frac{k(Y)}{k(AX)} = \frac{Y^+}{AX^+} = \frac{v_1}{v_1} \left(\frac{\frac{IP(AX\cdot)}{IP(Y\cdot) + IP(AX\cdot) + D(Y-A)}}{\frac{IP(Y\cdot)}{IP(Y\cdot) + IP(AX\cdot) + D(Y-A)}} \right)^x = \left(\frac{IP(AX\cdot)}{IP(Y\cdot)} \right)^x \quad (15)$$

Gl.(15) beschreibt den gesamten Vorgang der Fragmentierung, die Abspaltung von Y^+ und AX^+ nach



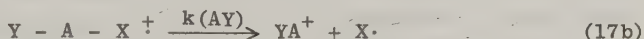
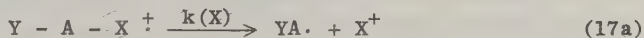
und sollte die Berechnung von relativen Intensitäten bei Komplementärreaktionen erlauben. Diese überraschend einfache Beziehung findet qualitative Bestätigung durch eine Arbeit von HARRISON und Mitarb. ⁽²⁶⁾, die an Derivaten des Äthans diese umgekehrte Proportionalität zwischen der Intensität eines Ions im Massenspektrum und dem Ionisationspotential des entsprechenden Neutralteilchens feststellten.

Mit der Einführung von Ionisationspotentialen, die der Energie eines Teilchens proportional sind und nach Gl. (4) die freie Bildungsenthalpie eines Fragmentions bestimmen, erkennt man an Gl.(15) den Einfluß des Konzepts der Produktstabilität auf die elektronenstoßinduzierte Fragmentierung eines Moleküls. Die Bildung eines Fragmentions ist begünstigt, wenn seine Energie (ausgedrückt durch das Ionisationspotential des neutralen Fragments) kleiner wird. Gl.(15) ist eine quanti-

tative Formulierung des Konzepts der Produktstabilität.

4. Die Spaltung der X-A-Bindung im Molekül Y-A-X.

Mit Gl.(15) wird nicht das vollständige Verhalten der Verbindung Y-A-X beschrieben. Aus einem X-A-Bindungsbruch resultieren die Ionen nach:



Eine zu oben analoge Betrachtung führt zu den folgenden Beziehungen für die Geschwindigkeitskonstanten:

$$k(X) = v_2 \left(\frac{IP(AY \cdot)}{IP(X \cdot) + IP(AY \cdot) + D(X-A)} \right)^x \quad (18)$$

$$k(AY) = v_2 \left(\frac{IP(X \cdot)}{IP(X \cdot) + IP(AY \cdot) + D(X-A)} \right)^x \quad (18a)$$

Die Verhältnisbildung von $k(X)$ zu $k(AY)$ liefert den Ausdruck für die relativen Intensitäten:

$$\frac{k(X)}{k(AY)} = \frac{X^+}{AY^+} = \frac{v_2}{v_2} \left(\frac{\frac{IP(AY \cdot)}{IP(X \cdot) + IP(AY \cdot) + D(X-A)}}{\frac{IP(X \cdot)}{IP(X \cdot) + IP(AY \cdot) + D(X-A)}} \right)^x = \left(\frac{IP(AY \cdot)}{IP(X \cdot)} \right)^x \quad (19)$$

Während in den Reaktionen (16a,b) Molekülionen mit der Energie $E_1 = IP(Y \cdot) + IP(AX \cdot) + D(Y-A)$ zerfallen, besitzen Molekülionen, die nach (17a,b) fragmentieren, die Energie $E_2 = IP(X \cdot) + IP(AY \cdot) + D(X-A)$. Die oben gemachte Annahme des Zerfalls aus einem für eine bestimmte Fragmentierung charakteristischen Energiewert des Molekülions heraus findet somit eine zwanglose Bestätigung, die bei der späteren praktischen Anwendung der Gl.(14) bzw.(18) bewiesen werden kann.

Die oben abgeleiteten Beziehungen sind neu und bedür-

fen einer eingehenden Überprüfung. Durch Verhältnisbildung der Gl. (14,14a) und (18,18a) gelang es, die Frequenzfaktoren, deren physikalische Bedeutung bisher in der Literatur unklar ist, zu eliminieren und damit zunächst eine der Unsicherheiten von Gl. (3) bzw. Gl. (14) und (18) bei der praktischen Anwendung auszuschalten. Ebenfalls unsicher ist in der Literatur die Zahl der effektiven Schwingungen in einem Molekülion, wie auf S.3 berichtet wurde. Sie kann bisher nur abgeschätzt werden. Mit Gl. der Art (15) und (19) eröffnet sich die Möglichkeit, bei Kenntnis von relativen Intensitäten und den entsprechenden Ionisationspotentialen effektive Schwingungen berechnen zu können.

Der folgende Abschnitt gilt der Klärung dieses Problems.

C. Die Berechnung von Schwingungen in Molekülionen.

1. Allgemeine Bemerkungen.

Die Auflösung der Gl. (15) bzw. (19) nach der Zahl der Schwingungen x in einem fragmentierenden Molekülion führt zu den folgenden Beziehungen:

$$\log \frac{Y^+}{AX^+} = x \cdot \log \frac{IP(AX\cdot)}{IP(Y\cdot)}, \text{ bzw. } \log \frac{R_1^+}{R_2^+} = x \cdot \log \frac{IP(R_2)}{IP(R_1)} \quad (20)$$

Wie ersichtlich, benötigt man für die Berechnung der Schwingungszahlen x die Ionisationspotentiale und relativen Intensitäten von den Fragmenten der jeweils betrachteten Reaktion. Die relativen Intensitäten wurden dem ATLAS OF MASS SPECTRAL DATA ⁽³⁹⁾ entnommen. Gemessene Ionisationspotentiale von freien Radikalen standen nur in begrenztem Umfang zur Verfügung ⁽²⁰⁾.

Nach der Regel von STEVENSON Gl.(12) können diese Ionisationspotentiale aus den leichter zugänglichen Erscheinungspotentialen jedoch berechnet werden. Das oben auf S.26 berechnete Ionisationspotential $IP(CH_2NH_2\cdot)$ fand Mitverwendung bei den Berechnungen, die übrigen benutzten Werte sind gemessene Ionisationspotentiale freier Radikale (20).

Die im Anhang (S.115) aufgeführten Tab.I - X enthalten die nach Gl.(20) berechneten Schwingungen x von Molekülonen $R_1 - R_2$, die nach R_1^+ und R_2^+ zerfallen. Wir haben uns bemüht, möglichst alle in der Literatur vorhandenen Daten zu verwerten, weil die Streuung der errechneten x -Werte z.T. erheblich ist. Drei Ursachen sind für diese Streuung verantwortlich:

a. Die übliche Meßfehlerbreite von $\pm 0,1$ eV für die Ionisationspotentiale kann wegen des hohen Potenzfaktors x bereits problematisch werden. So wird z.B. für die Zahl der Schwingungen bei der in Tab.VI Nr.85 aufgeführten Verbindung $(CH_3)_2CHCH_2-CH_2C\equiv CH$ (Spaltung einer C-C-Bindung):

$$x = \frac{\log R_2^+ / R_1^+}{\log IP(R_1)/IP(R_2)} = \frac{\log 579/398}{\log 8,35/8,34} = \frac{0,162795}{0,000520} = 313,07$$

Mit $IP((CH_3)_2CHCH_2\cdot) = 8,45$ eV und $IP(HC\equiv CCH_2\cdot) = 8,24$ eV, also Werten, die noch im Meßfehlerbereich liegen, erhält man dagegen:

$$x = \frac{\log 579/398}{\log 8,45/8,24} = \frac{0,162795}{0,010929} = 14,89$$

für die Zahl der Schwingungen.

b. Streuungen bei den berechneten x -Werten können auch durch voneinander abweichende Massenspektren für eine Verbindung hervorgerufen werden (z.B. Tab.VI Nr.43)

c. Ein dritter Faktor, den man als Ursache für die Streuung der berechneten x-Werte in Betracht ziehen muß, ist prinzipieller Art und in Gl.(15) bzw. (19) selbst begründet. Diese Beziehungen beschreiben Primärfragmentierungen und machen über mögliche Sekundärzerfälle keine Aussage. Solche Sekundärzerfälle, die bei den Berechnungen im allgemeinen nicht berücksichtigt wurden, können ein anderes Ionenverhältnis, als das primär gebildete, vortäuschen und somit Schwankungen bei den berechneten x-Werten verursachen. Auf diesen Punkt wird im folgenden ausführlich eingegangen.

2. Die Zahl der Schwingungen in Methanderivaten.

Nach Literaturangaben ⁽⁶⁾ sollte die Zahl der effektiven Schwingungen eines fünfatomigen Moleküliions ($n=5$) zwischen $(s-1)/2 = (3n-7)/2 = 4$ und $(s-1)/3 = (3n-7)/3 = 2,7$ liegen.

In Tab.I (Anhang S.116) sind die für ein fünfatomiges Molekülion nach Gl.(20) berechneten Schwingungen x in Spalte 7 angegeben. Methyljodid weicht als einzige Verbindung ab. Der Mittelwert aus 19 berechneten Werten beträgt:

$$\bar{x} = 6,64 \pm 0,39$$

Die Abweichung dieses Wertes von dem von anderen Autoren benutzten Wert (2,7 bis 4) für die Zahl der effektiven Schwingungen ist für quantitative Berechnungen von Massenspektren zweifellos zu groß. Was ist der Grund für diese Abweichung?

In Tab.II (Anhang S.117) wurde mit Gl.(20) die Abspaltung eines Atoms von einem gegenüber der in Tab. I betrachteten Methylgruppe größeren Molekülrest verfolgt. Sollte die übliche Auffassung, daß die Zahl

der effektiven Schwingungen in Molekülionen von der Anzahl der Atome im Molekülion abhängt, richtig sein, so muß Gl.(20) dies widergeben. Das ist nicht der Fall, der Mittelwert aus Tab.II beträgt:

$$\bar{x} = 6,42 \pm 0,47$$

und weicht damit nur unerheblich von dem aus Tab.I errechneten Wert ab.

Die Abspaltung einer OH-, NH₂-, SH- und CN-Gruppe von einem größeren Molekülrest wurde in Tab.III (Anhang S.119) berechnet. Der Mittelwert für die Zahl der effektiven Schwingungen ergibt sich zu:

$$\bar{x} = 6,36 \pm 0,46$$

Die Konsistenz dieser drei Werte ist bemerkenswert und zeigt deutlich, daß die nach Gl.(20) berechneten Schwingungen unabhängig von der Zahl der Atome im Molekülion sind.

Den in Tab.I, II und III enthaltenen Verbindungen $R^I R^{II} R^{III} C - R_2$ ($R^I R^{II} R^{III} C = R_1$) ist die Spaltung einer Bindung zwischen einem gesättigten C-Atom und dem Substituenten R_2 gemeinsam. Wenn die Zahl der Atome der Reste R^I , R^{II} , R^{III} und R_2 nicht in die Anzahl der effektiven Schwingungen eingeht, muß man daraus schließen, daß bei der quantitativen Beschreibung einer Fragmentierung lediglich Atome, die unmittelbar auf die C- R_2 -Bindung wirken, zu berücksichtigen sind. Wieviel Atome es im konkreten Fall sind, zeigen die folgenden Untersuchungen.

Wir haben in Tab.IV die Sekundärzerfälle von R_1 der in Tab.I aufgeführten Verbindungen berücksichtigt. Dazu wurde vom Totalionenstrom TI für jede der angeführten Verbindungen die Intensität des Molekülions M^+ und, falls vorhanden, von Ionen mit größerer Masse als der

des Moleküliions subtrahiert. Man darf dann für fünfatomige Methanderivate (Tab.IV) die Annahme machen, daß nach der Abspaltung eines Atoms (hier R_2) der größte Teil der verbleibenden Fragmentionen des Massenspektrums durch weiteren Zerfall von R_1 entstand. In Gl.(20) wurde $R_1 = TI-M^+$ gesetzt und wie üblich gerechnet. Der Mittelwert $\bar{x}$ der berechneten x-Werte in Tab.IV beträgt jetzt:

$$\bar{x} = 8,93 \pm 0,28$$

und ist somit identisch mit der Zahl der Normalschwingungen $3n - 6 = 9$ ($n=5$) in einem fünfatomigen Molekül!

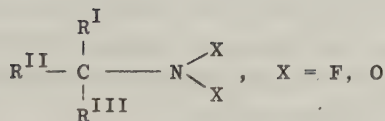
Die gegenüber diesem theoretischen Wert kleinere Anzahl von effektiven Schwingungen der in Tab.I, II und III untersuchten Verbindungen reflektiert also den weiteren Zerfall von R_1 .

Man erkennt an der Übereinstimmung des Mittelwertes $\bar{x} = 6,36 \pm 0,46$ der in Tab.III aufgeführten Verbindungen mit den Werten $\bar{x} = 6,64 \pm 0,39$ und $6,42 \pm 0,47$ der Tab.I und II, daß die leichten Wasserstoffatome der Atomgruppen OH, NH_2 und SH keinen wesentlichen Beitrag zu der Zahl der effektiven Schwingungen in Moleküliionen leisten, diese Atomgruppen müssen bei Fragmentierungen vielmehr als ein Massenpunkt betrachtet werden.

Sind dagegen die Wasserstoffatome der Aminogruppe durch schwerere Fluor- oder Sauerstoffatome substituiert, dann erhält man für die Zahl der effektiven Schwingungen der in Tab.V (Anhang S.122) untersuchten Verbindungen mit Gl.(20):

$$\bar{x} = 18,61 \pm 2,65$$

Dieser Wert, der stark streut, kommt dem theoretisch zu erwartenden Wert für ein siebenatomiges Molekül ($3n-6 = 15$, $n=7$) recht nahe:



Dimethylverbindungen weichen ab.

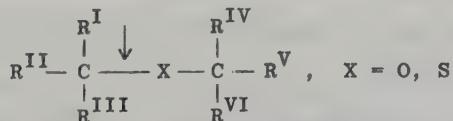
3. Die Zahl der Schwingungen in substituierten Äthanen und in Äthern.

Reaktionen, bei denen eine Bindung zwischen zwei gesättigten C-Atomen gespalten wird, sind in Tab.VI (Anhang S.122) aufgeführt, es wurden 85 Äthanderivate $\text{R}_1 - \text{R}_2$ untersucht. R_1 und R_2 unterliegen Sekundärfragmentierungen in durchschnittlich gleichem Maße. Man muß daher den theoretischen Wert $3n-6 = 18$ ($n = 8$) für die Zahl der effektiven Schwingungen eines idealisierten achtatomigen Moleküls erwarten. Der Mittelwert $\bar{x}$ der berechneten x-Werte aus Tab.VI beträgt:

$$\bar{x} = 18,42 \pm 1,64$$

und entspricht somit den theoretischen Erwartungen. Wie-
der zeigt sich, daß nur die dem Reaktionszentrum unmittelbar benachbarten Atome einen Einfluß nach Gl.(20) auf die Fragmentierung ausüben.

Dieser Einfluß benachbarter Atome ist bei Äthern, die in der folgenden Weise fragmentieren:



schwierig abzuschätzen. Oben wurde gezeigt, daß R^{I} , R^{II} und R^{III} des gesättigten C-Atoms als Massenpunkte zu betrachten sind, die einen vollen Beitrag zu der Zahl der effektiven Schwingungen leisten. Die Reste R^{IV} , R^{V}

und R^{VI} im obigen Schema sind jedoch der zu brechen-
den C-X-Bindung nicht direkt benachbart.

Aus den Rechnungen der Tab.VII (Anhang S.126) ergibt
sich als Mittelwert für die Zahl der effektiven Schwin-
gungen bei einer Ätherspaltung:

$$\bar{x} = 14,39 \pm 1,62$$

Dieses Ergebnis läßt darauf schließen, daß der Einfluß
der Reste R^{IV} , R^V und R^{VI} auf die Bruchstückbildung
vernachlässigbar ist. Mit $(CR^{IV}R^VR^{VI})$ als ein Massen-
punkt beträgt die Zahl der Schwingungen $3n-6 = 12$ ($n=6$).

4. Effektive Schwingungen an Reaktionszentren, die einer Doppelbindung benachbart sind.

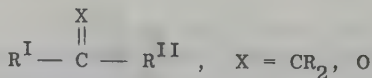
In Tab.VIII (Anhang S.128) sind nach Gl.(20) berech-
nete Fragmentierungen aufgenommen, die in der Nachbar-
schaft von C=C-Bindungen ablaufen. Es zeigt sich, daß
Gl.(20) bei größeren Olefinen als Folge von Doppelbin-
dungswanderungen ⁽⁴⁰⁾ vollständig versagt. Für einfa-
che Äthylenverbindungen erhält man nach Tab.VIII:

$$\bar{x} = 7,91 \pm 1,73$$

Ist jedoch die Doppelbindung fixiert wie bei den in
Tab.IX aufgeführten Carbonylverbindungen, dann ergibt
sich als Mittelwert für die effektiven Schwingungen am
Reaktionszentrum:

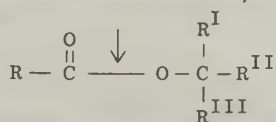
$$\bar{x} = 7,21 \pm 1,44$$

Diese beiden Werte liegen in vernünftiger Nähe des für
das Strukturelement



erwarteten Wertes $3n-6 = 6$ ($n = 4$).

Für die quantitative Auswertung von Massenspektren der in dieser Arbeit untersuchten ω -substituierten Alkansäure-methylester wird schließlich noch die Zahl der Schwingungen, die bei der Spaltung einer Estergruppe



wirksam sind, benötigt. Tab.X (Anhang S.131) enthält die berechneten Beispiele. Der Mittelwert $\bar{x}$ beträgt für die Esterspaltung:

$$\bar{x} = 19,49 \pm 1,94$$

Dieser Wert liegt höher, als man nach den in den Tab. VII und VIII berechneten Schwingungen für die Spaltung von Äther- und Carbonylverbindungen erwartet. Offenbar müssen jetzt R^{I} , R^{II} und R^{III} aus dem obigen Schema als wirksame Oszillatoren betrachtet werden.

D. Die modifizierte QET Gl.(3).

Die Vielfalt der in den Tab.I-X (Anhang S.115) berechneten Fragmentierungen und das konsistente Bild, das aus den Rechnungen für die Schwingungen in Molekülonen erhalten wurde, sind der Beweis für die Gültigkeit von Gl.(15) bzw. (19). Es zeigt sich, daß die bisherige Vorstellung, effektive Schwingungen seien von der Anzahl aller Atome im Molekülon abhängig, nicht zutrifft. Das umfangreiche Zahlenmaterial von oben zwingt zu einer Abänderung der QET Gl.(3). Die Gleichung für die Geschwindigkeitskonstante k einer Fragmentierung sollte

$$k = \nu \left(\frac{E - \epsilon_0}{E} \right)^s \quad (21)$$

lauten, wobei $s = x = 3n' - 6$ die Zahl der Normalschwingungen der dem Reaktionszentrum unmittelbar benachbarten n' Atome ist. Eine exaktere Form hat sicherlich die Massen der Atome zu berücksichtigen.

Für die substituierten Formen Gl. (14) bzw. (18) erhält man:

$$k(Y) = \nu_1 \left(\frac{IP(AX\cdot)}{IP(Y\cdot) + IP(AX\cdot) + D(Y-A)} \right)^s \quad (22)$$

$$k(X) = \nu_2 \left(\frac{IP(AY\cdot)}{IP(X\cdot) + IP(AY\cdot) + D(X-A)} \right)^s$$

Relative Intensitäten bei Komplementärreaktionen müssen nach (s. Gl. (15) und (19)):

$$\frac{Y^+}{AX^+} = \left(\frac{IP(AX\cdot)}{IP(Y\cdot)} \right)^s \quad \text{bzw.} \quad \frac{X^+}{AY^+} = \left(\frac{IP(AY\cdot)}{IP(X\cdot)} \right)^s \quad (23)$$

berechnet werden.

Der Frequenzfaktor ν von Gl. (21) und (22) ist Gegenstand der folgenden Betrachtungen.

E. Der Frequenzfaktor ν .

Die Mitverwendung des nach der Regel von STEVENSON Gl. (12) berechneten Ionisationspotentials $IP(CH_2NH_2\cdot)$ in Tab. VI (Anhang S. 122) geschah in der Absicht, sich von der Richtigkeit dieses Wertes zu überzeugen. $IP(CH_2NH_2\cdot)$ kommt erhöhte Bedeutung zu, weil dieses Ionisationspotential auf S. 26 dazu benutzt wurde, die Geschwindigkeitskonstante $k(CH_2NH_2)$ für die Reaktion $CH_3CH_2CH_2NH_2^+ \rightarrow CH_3CH_2\cdot + CH_2NH_2^+$ nach Gl. (2) und (14) zu berech-

nen. Mit der genauen Kenntnis der Zahl der effektiven Schwingungen bietet sich die Möglichkeit zur Berechnung des Frequenzfaktors ν_{C-C} der C-C-Bindungsspaltung in n-Propylamin nach Gl. (22) an.

Man erhält mit dem oben berechneten Wert für die Geschwindigkeitskonstante $k(CH_2NH_2) = 5,3 \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}$, dem Wert 18 für die Zahl der effektiven Schwingungen im Reaktionszentrum und den auf S.26 angegebenen Ionisationspotentialen und der Dissoziationsenergie der C-C-Bindung für den Frequenzfaktor ν_{C-C} :

$$\nu_{C-C} = \frac{k(CH_2NH_2)}{\left(\frac{IP(CH_3CH_2\cdot)}{IP(CH_2NH_2\cdot) + IP(CH_3CH_2\cdot) + D(C-C)} \right)^s}$$

$$\nu_{C-C} = \frac{5,3 \cdot 10^5}{\left(\frac{8,4}{8,4+6,31+3,4} \right)^{18}} = 5,2 \cdot 10^{11} \text{ sec}^{-1}$$

Die C-C-Valenzschwingungsfrequenz in einem ungeladenen Molekül beträgt dagegen (41):

$$\nu_{C-C} = \nu' \cdot c = 993 \cdot 3 \cdot 10^{10} = 2,98 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$$

$\nu' = \text{Wellenzahl}$
 $c = \text{Lichtgeschwindigkeit}$

Dieses Ergebnis erscheint plausibel, wenn man bedenkt, daß sich in einem Ion gegenüber einer neutralen Verbindung die Bindungsstärken ändern (17). Hier würde es bedeuten, daß die C-C-Bindung im Molekülion schwächer, die Kraftkonstante der Bindung somit kleiner wird. Die Folge ist eine niedrigere C-C-Schwingungsfrequenz.

Die in der Literatur verwendeten Frequenzfaktoren dürften zu hoch liegen und es scheint, daß das allgemeine Unbehagen über die Verwendung von IR-Schwingungsfrequenzen (42) bei der Berechnung von Massenspektren berechtigt ist.

Mit der genauen Kenntnis des Frequenzfaktors ν_{C-C} lassen sich Geschwindigkeitskonstanten für C-C-Fragmentierungen nach Gl. (22) berechnen.

F. Die Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten.

1. Für die Berechnung des k-Wertes der Reaktion:



wird das unbekannte Ionisationspotential $IP((CH_2)_2 CO_2 CH_3 \cdot)$ benötigt. Es kann nach Gl. (23) aus dem Zerfall der beiden Verbindungen:

$CH_3 CH_2 - (CH_2)_2 CO_2 CH_3$ und $CH_3 CH_2 CH_2 - (CH_2)_2 CO_2 CH_3$ berechnet werden. Mit den aus den Massenspektren ⁽³⁹⁾ der beiden Ester erhaltenen relativen Intensitäten ergibt sich:

$$\frac{(CH_2)_2 CO_2 CH_3^+}{C_2 H_5^+} = \frac{320}{290} = \left(\frac{8,4}{IP((CH_2)_2 CO_2 CH_3 \cdot)} \right)^{18}$$

$$IP((CH_2)_2 CO_2 CH_3 \cdot) = 8,35 \text{ eV}$$

$$\frac{C_3 H_7^+}{(CH_2)_2 CO_2 CH_3^+} = \frac{440}{330} = \left(\frac{IP((CH_2)_2 CO_2 CH_3 \cdot)}{8,1} \right)^{18}$$

$$IP((CH_2)_2 CO_2 CH_3 \cdot) = 8,23 \text{ eV}$$

Der Mittelwert beträgt $IP((CH_2)_2 CO_2 CH_3 \cdot) = 8,29 \text{ eV}$.

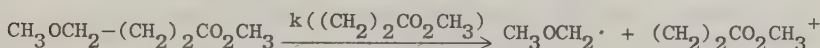
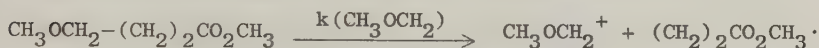
Für die Geschwindigkeitskonstante $k(ClCH_2)$ erhält man mit $IP(ClCH_2 \cdot) = 8,8 \text{ eV}$, $D(C-C) = 3,8 \text{ eV}$ ⁽⁴³⁾ und den von oben bekannten Werten nach Gl. (22):

$$k(ClCH_2) = 5,2 \cdot 10^{11} \left(\frac{9,29}{8,8+8,29+3,8} \right)^{18} = 3,1 \cdot 10^4 \text{ sec}^{-1} \quad (24)$$

Dieser niedrige Wert für die Geschwindigkeitskonstante

deckt sich mit dem experimentellen Ergebnis, die Intensität des ClCH_2^+ -Ions beträgt nach Tab.2 nur 0,87 Proz. des Totalionenstroms TI.

2. Die folgenden Rechnungen behandeln zwei Komplementärreaktionen. Die für die beiden Fragmentierungen:



nach Gl.(22) berechneten Geschwindigkeitskonstanten betragen mit $\text{IP}(\text{CH}_3\text{OCH}_2 \cdot) = 6,95 \text{ eV}$, $\text{D}(\text{C}-\text{C}) = 3,4 \text{ eV}$ (43) und den bekannten Werten:

$$k(\text{CH}_3\text{OCH}_2) = 5,2 \cdot 10^{11} \left(\frac{8,29}{8,29+6,95+3,4} \right)^{18} = 2,45 \cdot 10^5 \text{ sec}^{-1}$$

$$k((\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{CH}_3) = 5,2 \cdot 10^{11} \left(\frac{6,95}{8,29+6,95+3,4} \right)^{18} = 1,03 \cdot 10^4 \text{ sec}^{-1}$$

Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten, das auch die relativen Intensitäten der beiden Ionen im Massenspektrum wiedergeben sollte, beträgt:

$$\frac{k(\text{CH}_3\text{OCH}_2)}{k((\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{CH}_3)} = \frac{\text{CH}_3\text{OCH}_3^+}{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{CH}_3^+} = \frac{24,5 \cdot 10^4}{1,03 \cdot 10^4} = \frac{23,8}{1}$$

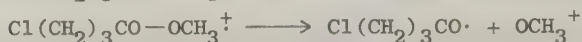
Im Experiment erhielten wir 22,0 / 1 (s. Tab.2)

G. Die vollständige Berechnung eines Massenspektrums.

Angesichts der großen Anzahl der in den Tab.I-X im Anhang nach Gl.(20) berechneten Beispiele ist es hier nicht notwendig, auf alle Fragmentierungen der 4-substituierten Butansäure-methylester einzugehen. Wir beschränken uns auf für den Fortgang dieser Arbeit wichtige Fragmentierungen, auf die Gl.(9) sich stützt und

für deren Berechnungen die benötigten Werte gesichert sind.

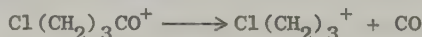
1. Die relativen Intensitäten der in den beiden Fragmentierungen



gebildeten Ionen betragen mit $\text{IP}(\text{OCH}_3\cdot) = 9,2 \text{ eV}$ und $\text{IP}(\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{CO}\cdot) = \text{AP}(\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{CO}^+) - \text{D}(\text{C}-\text{O}) = 11,28^{(18)} - 3,8^{(43)} = 7,48 \text{ eV}$, sowie 19,5 für die Zahl der effektiven Schwingungen nach Gl. (23):

$$\frac{\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{CO}^+}{\text{OCH}_3^+} = \left(\frac{9,2}{7,48}\right)^{19,5} = \frac{56,6}{1}$$

Der experimentelle Wert liegt nach Tab.3 dagegen bei 46,1 / 1. Die Abweichung der beiden Werte voneinander wird verständlich, wenn man den Sekundärzerfall des Ions $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{CO}^+$ berücksichtigt. $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{CO}^+$ kann in einer Folgereaktion nach:



zerfallen. Man erkennt an der Intensität des $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3^+$ -Ions im Massenspektrum das Ausmaß des weiteren Zerfalls von $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{CO}^+$. Da die Rechnung nur Primärfragmentierungen erfaßt, muß man die Intensitäten der beiden Ionen $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{CO}^+$ und $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3^+$ addieren, um das berechnete Verhältnis mit dem experimentellen vergleichen zu können. Aus Tab.3 ergibt sich für die relativen Intensitäten von:

$$\frac{\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{CO}^+ + \text{Cl}(\text{CH}_2)_3^+}{\text{OCH}_3^+} = \frac{57,7}{1}$$

und man erkennt jetzt die gute Übereinstimmung mit dem oben berechneten Wert.

2. Als weiteres Beispiel wurde die entsprechende Fragmentierung des 4-Brom-butansäure-methylesters berechnet. Mit $IP(Br(CH_2)_3CO\cdot) = AP(Br(CH_2)_3CO^+) - D(C-O) = 11,15^{(18)} - 3,8 = 7,35$ eV und den von oben bekannten Werten ergibt die Rechnung nach Gl. (23) für das Verhältnis der Ionen:

$$\frac{Br(CH_2)_3CO^+}{OCH_3^+} = \left(\frac{9,2}{7,35}\right)^{19,5} = \frac{79,7}{1}$$

Nach Tab.3 wurde für die relativen Intensitäten der beiden Ionen der Verhältniswert:

$$\frac{Br(CH_2)_3CO^+}{OCH_3^+} = \frac{57,2}{1}$$

erhalten. Wird der weitere Zerfall des Ions $Br(CH_2)_3CO^+$ jedoch berücksichtigt, dann beträgt dieses Verhältnis nach Tab.3:

$$\frac{Br(CH_2)_3CO^+ + Br(CH_2)_3^+}{OCH_3^+} = \frac{83,2}{1}$$

und kommt damit dem berechneten Verhältnis nahe.

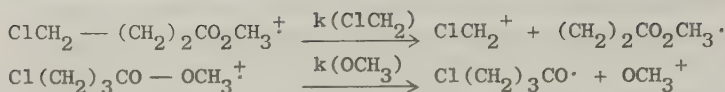
Es zeigt sich also, daß die Bildung des Ions $X(CH_2)_3^+$ ($X = Br, Cl$) aus der Fragmentierung:



nur in untergeordneten Maß stattfindet.

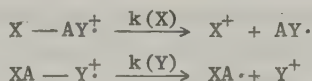
3. Alle bisherigen Rechnungen behandelten ausschließlich Komplementärreaktionen. Sie beschrieben die Spaltung einer Bindung, die zu zwei um die Ladung konkurrierenden Bruchstücken führte. Rechnungen dieser Art ergeben jedoch nicht das unmittelbare Massenspektrum, da z.B. über das Verhältnis der in den beiden Konkurrenz-

reaktionen:



gebildeten Ionen ClCH_2^+ und OCH_3^+ bisher keine Aussage gemacht werden kann.

Für die rechnerische Behandlung solcher Konkurrenzreaktionen ist die eingangs (S.23) gemachte Annahme der elektrischen Leitfähigkeit des Molekülions von prinzipieller Bedeutung. Ist sie vorhanden, dann sollte die Berechnung des vollständigen, unmittelbaren Massenspektrums mit Hilfe von Gl.(22) möglich sein. Die allgemeine Beziehung zur Berechnung von aus Konkurrenzreaktionen gebildeten Ionen wie z.B.:



lautet für das Verhältnis X^+ / Y^+ mit Gl.(22):

$$\frac{k(\text{X})}{k(\text{Y})} = \frac{\text{X}^+}{\text{Y}^+} = \frac{\nu_{\text{X-A}} \left(\frac{\text{IP}(\text{AY} \cdot)}{\text{IP}(\text{AY} \cdot) + \text{IP}(\text{X} \cdot) + \text{D}(\text{X-A})} \right)^{s_1}}{\nu_{\text{Y-A}} \left(\frac{\text{IP}(\text{AX} \cdot)}{\text{IP}(\text{AX} \cdot) + \text{IP}(\text{Y} \cdot) + \text{D}(\text{Y-A})} \right)^{s_1}} \quad (25)$$

s bzw. s_1 sind die effektiven Schwingungen der dem Reaktionszentrum unmittelbar benachbarten Atome.

Für die Berechnung des Verhältnisses $\text{ClCH}_2^+ / \text{OCH}_3^+$ nach Gl.(25) wird der Frequenzfaktor $\nu_{\text{C-O}}$ für die Bildung von OCH_3^+ benötigt. $\nu_{\text{C-O}}$ wurde nach:

$$\frac{k(\text{Cl}(\text{CH}_2)_3 \text{CO})}{k(\text{ClCH}_2)} = \frac{\text{Cl}(\text{CH}_2)_3 \text{CO}^+}{\text{ClCH}_2^+} = \frac{32,83}{0,87} = \frac{\nu_{\text{C-O}} \left(\frac{9,2}{9,2+7,48+3,8} \right)^{19,5}}{3,1 \cdot 10^4} \quad (26)$$

berechnet. 32,83 Proz. TI ist die oben berechnete Intensität des $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{CO}^+$ -Ions, 0,87 Proz. TI für die Intensität des Ions ClCH_2^+ wurde Tab.2 entnommen, die Geschwindigkeitskonstante $k(\text{ClCH}_2)$ ergibt sich aus Gl.(24). Es wird:

$$\nu_{\text{C-O}} = 7,0 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1}$$

Die C-O-Schwingungsfrequenz für das ungeladene Molekül ist wieder größer und beträgt (44):

$$\nu_{\text{C-O}} = \nu' \cdot c = 1190 \cdot 3 \cdot 10^{10} = 3,75 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$$

Mit der Kenntnis von $\nu_{\text{C-O}}$ erhält man für $k(\text{OCH}_3)$ aus der obigen Reaktion:

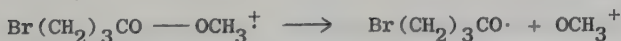
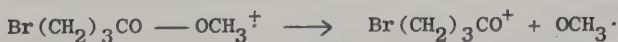
$$k(\text{OCH}_3) = 7,0 \cdot 10^{12} \left(\frac{7,48}{7,48+9,2+3,8} \right)^{19,5} = 2,1 \cdot 10^4 \text{ sec}^{-1} \quad (27)$$

Das berechnete Verhältnis $\text{ClCH}_2^+ / \text{OCH}_3^+$ beträgt nach Gl.(25):

$$\frac{k(\text{ClCH}_2)}{k(\text{OCH}_3)} = \frac{\text{ClCH}_2^+}{\text{OCH}_3^+} = \frac{3,1 \cdot 10^4}{2,1 \cdot 10^4} = \frac{1,5}{1}$$

Für den experimentellen Wert wurde nach Tab.2 und 3 das Verhältnis $0,87/0,58 = 1,5/1$ erhalten.

4. Die folgenden Rechnungen können nunmehr unabhängig vom Massenspektrum durchgeführt werden. Betrachtet werden die Fragmentierungen:



Alle für die Rechnungen benutzten Werte sind bis auf $\text{IP}(\text{BrCH}_2 \cdot) = 8,34 \text{ eV}^{(20)}$ und $\text{D}(\text{C-C}) = 3,45 \text{ eV}^{(45)}$

bekannt aus den obigen Rechnungen. Man erhält für die relativen Intensitäten nach Gl. (25) :

rel. Intensitäten	berechnet	exp. Tab.2,3
$\frac{\text{OCH}_3^+}{\text{BrCH}_2^+}$	$\frac{1}{3,9}$	$\frac{1}{4}$
$\frac{\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{CO}^+ (+\text{Br}(\text{CH}_2)_3^+)}{\text{BrCH}_2^+}$	$\frac{20,5}{1}$	$\frac{20,8}{1}$
$\frac{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{CH}_3^+}{\text{OCH}_3^+}$	$\frac{4,3}{1}$	$\frac{0}{0,33}$
$\frac{(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{CH}_3^+}{\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{CO}^+ (+\text{Br}(\text{CH}_2)_3^+)}$	$\frac{1}{18,4}$	$\frac{0}{27,47}$

Das Ion $(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{CH}_3^+$ erscheint nicht im Massenspektrum (Tab.2). Man muß daraus schließen, daß es weiter zerfällt. Der Sekundärzerfall dieses Ions sollte nun der Ansatzpunkt zu neuerlichen Rechnungen nach Gl.(23) oder (25) sein und letztlich zu einer vollständigen Berechnung des Massenspektrums führen.

5. Man sah, daß für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten in Gl. (24) die interne Energie des Molekulations $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{CH}_3^+ (8,8+8,29+3,8) = 20,89 \text{ eV}$ wurde, in den beiden Komplementärreaktionen Gl. (26) und (27) ist sie gleich und beträgt $(9,2+7,48+3,8) = 20,48 \text{ eV}$. Diese Übereinstimmung mit dem auf S.21 diskutierten Wert von $\sim 21 \text{ eV}$ kann als wesentliche experimentelle Stütze der unter Abschnitt IV,B entwickelten Vorstellungen gewertet werden.

Diese Ergebnisse beweisen, daß die vollständige Berechnung eines Massenspektrums einer offenkettigen Verbindung mit Hilfe der Beziehungen Gl. (22), (23) und (25)

möglich ist, wenn die benötigten Ionisationspotentiale und Dissoziationsenergien zur Verfügung stehen oder berechnet werden können. Es zeigt sich, daß der Zerfall organischer Moleküle einfachen gesetzmäßigen Beziehungen folgt und die Einführung von Energieverteilungsfunktionen in Gl.(2) oder (3) für die quantitative Analyse oder Berechnung von 70 eV - Routinespektren keine Notwendigkeit ist.

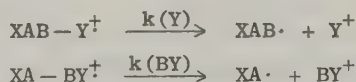
Ein Problem sind jedoch nach wie vor die Frequenzfaktoren. Es ist nicht abwegig, sie mit den IR-Valenzschwingungen in Verbindung zu bringen, inwieweit auch Deformationsschwingungen eine Rolle spielen, wird in weiteren Untersuchungen zu klären sein.

Wir lassen dieses Problem offen und wenden uns im folgenden wieder Gl.(9) zu, die den Anstoß zu der oben entwickelten, verbesserten Theorie des elektronenstoßinduzierten Zerfalls organischer Moleküle gab.

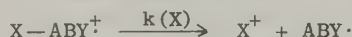
V. Die quantitative Formulierung des Konzepts der lokalisierten Ladung und deren Überprüfung an ω -substituierten Butan-, Pentan- und Hexansäure-methylestern.

A. Die Herleitung der Beziehung für das Konzept der lokalisierten Ladung.

Die beiden Fragmentierungen der bifunktionellen Verbindung XABY:



sind Y-induziert, die Fragmentierung



X-induziert. Komplementärreaktionen bleiben bei dieser allgemeinen Betrachtung unberücksichtigt. Nach Gl.(8) wird dann:

$$\frac{\sum Y_{\text{ind}}}{\sum X_{\text{ind}}} = \frac{Y^{\dagger} + \text{BY}^{\dagger}}{X^{\dagger}} = \frac{k(\text{Y}) + k(\text{BY})}{k(\text{X})} \quad (28)$$

Eine Lösung dieser oder ähnlicher Beziehungen gibt Gl. (25) an, sie wird hier nicht angestrebt. Vielmehr soll versucht werden, eine Beziehung zu finden, die allgemeinere Aussagen zuläßt.

Das Ionisationspotential $\text{IP}(\text{BY}\cdot)$ des Fragmentions $\text{BY}^{\dagger}$ wird zweifellos durch die funktionelle Gruppe Y bestimmt und sollte nach dem Konzept der isolierten Ionisation $\text{IP}(\text{BY}\cdot) = \text{IP}(\text{Y}\cdot)$ sein, wenn $\text{IP}(\text{B}\cdot) > \text{IP}(\text{Y}\cdot)$ ist. Es liegt nach den oben gewonnenen Erkenntnissen nahe, dann:

$$\frac{\sum Y_{\text{ind}}}{\sum X_{\text{ind}}} = \frac{Y^{\dagger} + \text{BY}^{\dagger}}{X^{\dagger}} = \left(\frac{\text{IP}(\text{X}\cdot)}{\text{IP}(\text{Y}\cdot)} \right)^x$$

zu setzen. Diese Beziehung stimmt noch nicht, denn die Summe der Ionen $\sum Y_{\text{ind}}$ ist auch deshalb groß, weil auf der Y-Seite des Moleküls XABY zwei Zerfälle stattfinden. Wird dies berücksichtigt, so erhält man:

$$\frac{\sum Y_{\text{ind}}}{\sum X_{\text{ind}}} = \frac{2}{1} \left(\frac{\text{IP}(X\cdot)}{\text{IP}(Y\cdot)} \right)^x$$

oder allgemein:

$$\frac{\sum Y_{\text{ind}}}{\sum X_{\text{ind}}} = \frac{u}{v} \left(\frac{\text{IP}(X\cdot)}{\text{IP}(Y\cdot)} \right)^x \quad (29)$$

u ist die Zahl der möglichen Zerfälle auf der Y-Seite, v die Zahl der möglichen Zerfälle auf der X-Seite des Moleküls XABY[†]. x für die Zahl der effektiven Schwingungen kann jetzt nur noch abgeschätzt werden, weil Gl. (29) mehrere Fragmentierungen beschreibt. Diese Beziehung sollte nach dem auf S.14 Gesagten auch für Komplextärreaktionen gültig sein.

Durch Vergleich von Gl. (29) mit Gl. (9) wird

$$z = x \text{ und } a = \frac{u}{v} \left(\frac{1}{\text{IP}(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3)} \right)^x$$

so daß man für die hier untersuchten ω -substituierten Alkansäure-methylester die Beziehung

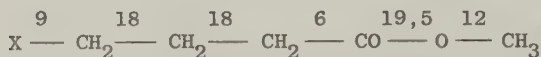
$$\frac{\sum \text{CO}_2\text{CH}_3\text{ind}}{\sum X_{\text{ind}}} = \frac{u}{v} \left(\frac{\text{IP}(\text{CH}_3\text{X})}{\text{IP}(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3)} \right)^x \quad (30)$$

erhält, von der wir erwarten, daß sie die experimentellen Ergebnisse gut wiedergeben sollte.

B. Die Überprüfung des Konzepts der lokalisierten Ladung Gl. (30) an den Butansäurederivaten.

Es ist nicht sinnvoll, einen Mittelwert für die Zahl der

effektiven Schwingungen in Gl.(30) einzuführen. Bindungsspaltungen, die nur in geringem Umfang stattfinden, würden damit überbewertet. Vernünftiger ist eine Wichtung der effektiven Schwingungszahlen, die hier für die einzelnen Reaktionszentren der Butansäurederivate widergegeben sind:



Da die Abspaltung von OCH_3 die bevorzugte Reaktion dieser Verbindungsreihe darstellt (s. Tab.2 und 3), sollte der in Gl.(30) einzusetzende Wert für die Zahl der effektiven Schwingungen höher liegen, als der Mittelwert aus den obigen Schwingungszahlen ($\bar{x} = 13,75$), er wird auf $x = 17$ abgeschätzt.

Mit $u = 4$ und $v = 2$ erhält man für die Verbindungsreihe $\text{X}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{CH}_3$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{NO}_2, \text{Cl}, \text{CN}, \text{F}$) die nach Gl.(30) berechneten Ionensummenverhältnisse:

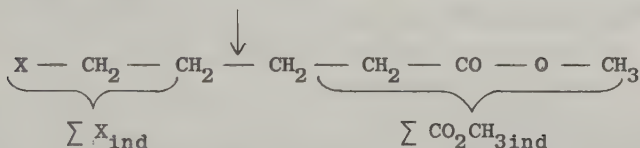
	Br	NO ₂	Cl	CN	F
$\frac{\sum \text{CO}_2\text{CH}_3\text{ind}}{\sum \text{X}_{\text{ind}}}$	2,1	5,4	6,2	25,6	61,9

Diese Werte sind in Abb.1 gegen die entsprechenden Ionisationspotentiale $\text{IP}(\text{CH}_3\text{X})$ aufgetragen (gestrichelte Kurve $n = 3$). Die Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen der Tab.2 und 3 (ausgezogenen Kurve $n = 3$) ist gut und zeigt, daß das Konzept der lokalisierten Ladung durch Gl.(30) bzw. (29) richtig widergegeben wird. Danach steht dieses Konzept wie das Konzept der Produktstabilität (S.28) in einer engen Beziehung zur QET. Gl. (29) beschreibt das Verhalten des Molekülions als Ganzes, die Wahrscheinlichkeit, mit der Reaktionen in einem Molekülion ablaufen, wird offensichtlich durch die Verteil-

lung der Ladung, also den Dipolcharakter des geladenen Moleküls festgelegt.

C. Die Fragmentierungen der 5-substituierten Pentansäure-methylester bei 70 eV.

Eine wie bei den Butansäurederivaten durchgeführte Analyse der Fragmentierungen nach Gl. (30) ist bei den 5-substituierten Pentansäure-methylestern nicht möglich, weil die mittlere C-C-Bindung der Kohlenwasserstoffkette die gleiche Entfernung zu den beiden funktionellen Gruppen aufweist:



und somit die Bestimmung von u und v in Gl. (30) schwierig ist.

In den Tab.4 und 5 sind die eindeutig zuzuordnenden Ionensummen $\sum \text{X}_{\text{ind}}$ und $\sum \text{CO}_2\text{CH}_3\text{ind}$ der durch die X- und durch die Carbomethoxygruppe induzierten Fragmentierungen in Proz. des Totalionenstroms TI bei 70 eV aufgenommen. Tab.6 enthält die beiden Fragmentionen, die aus der Spaltung der mittleren C-C-Bindung resultieren. Die Pentansäurederivate mit $\text{X} = \text{CH}_3\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ und tert.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$ wurden nicht berücksichtigt, weil die Identifizierung wichtiger Fragmentionen nicht gelang.

Man erkennt die Übereinstimmung der experimentellen Ergebnisse der Tab.4 und 5 durch Vergleich mit den Tab.2

Tab.4: Fragmentionen von 5-substituierten Pentansäuremethylestern (% TI, 70 eV), die durch Spaltung auf der X-Seite entstanden ($\sum X_{ind}$).

	$(CH_3)_2N$	C_6H_5	Br	NO_2	Cl	CN	F
X^+	2,07	1,42	0,13	0,16	-	0,15	-
$(CH_2)_4CO_2CH_3^+$	0,7	1,14	15,31	4,8	11,7	0,15	0,7
XCH_2^+	57,27	12,07	0,26	0,8	0,81	0,3	0,24
$(CH_2)_3CO_2CH_3^+$	-	-	0,53	0,48	1,62	1,82	0,6
$\sum X_{ind}$	60,04	14,63	16,23	6,24	14,13	2,42	1,54
IP(CH_3X)	8,32	8,82	10,54	11,13	11,22	12,2	12,85

Tab.5: Fragmentionen von 5-substituierten Pentansäuremethylestern (% TI, 70 eV), die durch Spaltung auf der Carbomethoxy-Seite entstanden ($\sum CO_2CH_3ind$).

	$(CH_3)_2N$	C_6H_5	Br	NO_2	Cl	CN	F
$X(CH_2)_4CO_2^+$	0,35	-	-	-	0,2	-	-
$X(CH_2)_4CO^+$	9,74	5,54	13,73	18,88	11,34	24,17	15,6
OCH_3^+	0,35	0,1	0,12	1,6	0,37	0,3	0,12
$X(CH_2)_4^+$	0,35	0,71	7,52	3,52	4,95	13,53	4,56
$CO_2CH_3^+$	2,42	1,28	3,3	8,8	6,3	6,54	8,4
$X(CH_2)_3^+$	-	2,84	-	0,16	0,72	3,04	0,48
$CH_2CO_2CH_3^+$	0,35	-	6,6	9,92	3,51	-	0,6
$\sum CO_2CH_3ind$	11,76	10,47	31,27	42,88	27,39	47,58	29,76
IP(CH_3X)	8,32	8,82	10,54	11,13	11,22	12,2	12,85

und 3. Das allgemeine Fragmentierungsverhalten der Pentansäurederivate wird wie das der Butansäurederivate durch das Konzept der lokalisierten Ladung geregelt, die Summe der Fragmentionen $\sum X_{ind}$, der durch X induzier-

Tab.6: Fragmentionen 5-substituierter Pentansäure-methylester, die durch Spaltung der mittleren C-C-Bindung der Kohlenwasserstoffkette entstanden.

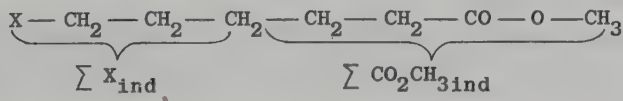
	$(\text{CH}_3)_2\text{N}$	C_6H_5	Br	NO_2	Cl	CN	F
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$	-	1,56	18,22	0,48	5,22	0,61	6,6
XCH_2CH_2	0,35	6,67	1,32	1,12	1,17	1,82	3,0

ten Fragmentierungen nimmt zu, wenn das Ionisationspotential $\text{IP}(\text{CH}_3\text{X})$ fällt (Tab.4 bzw. 2), die Ionensumme $\sum \text{CO}_2\text{CH}_3_{\text{ind}}$ der durch die Carbomethoxygruppe induzierten Fragmentierungen nimmt dagegen mit kleiner werdendem $\text{IP}(\text{CH}_3\text{X})$ ab, weil die Ladung jetzt vorwiegend auf der X-Seite des Molekülions lokalisiert ist und hier Reaktionen auslöst (Tab.5 bzw. 3).

D. Die Überprüfung des Konzepts der lokalisierten Ladung Gl.(30) an den Hexansäurederivaten.

In den Tab.7 und 8 sind die experimentellen Ergebnisse aufgeführt, die bei 70 eV aus den Massenspektren der 6-substituierten Hexansäure-methylester erhalten wurden. Wie bei den Butan- und Pentansäurederivaten wurden die Verbindungen $\text{X}(\text{CH}_2)_5\text{CO}_2\text{CH}_3$ ($\text{X} = \text{CH}_3\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}$, $\text{tert.-C}_4\text{H}_9\text{O}$) nicht berücksichtigt.

Die Zuordnung der Fragmentionen, die durch Spaltung auf der X-Seite des Molekülions entstanden, $\sum \text{X}_{\text{ind}}$ und von Fragmentionen, die durch Spaltung auf der Carbomethoxy-Seite gebildet wurden, $\sum \text{CO}_2\text{CH}_3_{\text{ind}}$ entnimmt man dem Bild:



Tab.7: Fragmentionen von 6-substituierten Hexansäure-methyl-
thylestern (% TI, 70 eV) aus Fragmentierungen der
X-Seite des Moleküliöns ($\sum X_{ind}$).

	$(CH_3)_2N$	J	Br	NO_2	Cl	CN	F
X^+	1,21	0,8	-	0,1	-	-	-
$(CH_2)_5CO_2CH_3^+$	-	21,0	8,03	0,47	1,37	0,38	-
XCH_2^+	47,55	0,4	-	0,19	0,27	-	-
$(CH_2)_4CO_2CH_3^+$	-	-	-	1,04	-	8,25	-
$XCH_2CH_2^+$	0,4	3,0	1,74	-	1,09	0,87	1,06
$(CH_2)_3CO_2CH_3^+$	-	0,2	1,74	0,19	3,56	0,38	2,13
$\sum X_{ind}$	49,16	25,4	11,51	1,99	6,29	9,91	2,26
IP(CH_3X)	8,32	9,54	10,54	11,13	11,22	12,2	12,85

Tab.8: Fragmentionen 6-substituierter Hexansäure-methyl-
ester (% TI, 70 eV) aus Fragmentierungen der Car-
bomethoxy-Seite des Moleküliöns ($\sum CO_2CH_{3ind}$).

	$(CH_3)_2N$	J	Br	NO_2	Cl	CN	F
$X(CH_2)_5CO_2^+$	-	-	-	-	-	0,13	-
$X(CH_2)_5CO^+$	15,31	8,2	11,28	16,24	13,43	11,87	13,03
OCH_3^+	-	0,2	0,22	0,66	0,27	0,13	0,27
$X(CH_2)_5^+$	0,4	1,4	0,86	0,95	0,27	6,0	-
$CO_2CH_3^+$	2,02	4,2	3,04	5,22	3,56	3,13	4,52
$X(CH_2)_4^+$	2,02	-	-	-	-	1,5	1,6
$CH_2CO_2CH_3^+$	-	0,2	0,22	0,66	0,27	2,63	0,8
$X(CH_2)_3^+$	-	0,6	-	0,28	-	1,5	0,54
$CH_2CH_2CO_2CH_3^+$	-	3,6	5,64	2,37	5,75	1,25	4,52
$\sum CO_2CH_{3ind}$	19,75	18,4	21,26	26,38	23,55	28,14	25,28
IP(CH_3X)	8,32	9,54	10,54	11,13	11,22	12,2	12,85

Man erkennt durch Vergleich der Ionensummen $\sum X_{\text{ind}}$ und $\sum \text{CO}_2\text{CH}_3\text{ind}$, den aus Fragmentierungen auf der X- und den auf der Carbomethoxy-Seite entstandenen Ionen mit dem Ionisationspotential $\text{IP}(\text{CH}_3\text{X})$ (Tab.7 und 8), daß auch die 6-substituierten Hexansäure-methylester dem Konzept der lokalisierten Ladung folgen: $\sum X_{\text{ind}}$ wird größer mit fallendem $\text{IP}(\text{CH}_3\text{X})$, entsprechend einer zunehmenden Ladungslokalisierung auf der X-Seite des Moleküliions, dagegen wird $\sum \text{CO}_2\text{CH}_3\text{ind}$ kleiner mit fallendem $\text{IP}(\text{CH}_3\text{X})$, entsprechend einer abnehmenden Ladungslokalisierung auf der Carbomethoxy-Seite des Moleküliions.

Gegenüber den entsprechenden Fragmentierungen $\sum X_{\text{ind}}$ und $\sum \text{CO}_2\text{CH}_3\text{ind}$ bei den 4-substituierten Butansäure-methylestern (Tab.2 und 3) bemerkt man jedoch einen Unterschied. Das Fragmentierungsverhalten der Hexansäurederivate ist weniger scharf ausgeprägt wie dort. Dies zeigen die Verhältnismerte $\sum \text{CO}_2\text{CH}_3\text{ind} / \sum X_{\text{ind}}$ besonders deutlich:

	Br	NO ₂	Cl	CN	F
$\frac{\sum \text{CO}_2\text{CH}_3\text{ind}}{\sum X_{\text{ind}}}$	1,85	13,26	3,74	2,84	11,19

In Abb.1 wurden diese Werte gegen die entsprechenden Ionisationspotentiale $\text{IP}(\text{CH}_3\text{X})$ aufgetragen. Es läßt sich eine Kurve (ausgezogen $n = 5$) einzeichnen, die dem Verhalten der Hexansäurederivate gerecht wird, die Kurve hat eine wesentlich geringere Steigung, als die Kurve $n = 3$ für die Butansäurederivate.

Für die berechneten Verhältnismerte:

	Br	NO ₂	Cl	CN	F
$\frac{\sum \text{CO}_2\text{CH}_3\text{ind}}{\sum X_{\text{ind}}}$	1,8	4,2	4,8	18,4	42,2

die mit $u = 5$ und $v = 3$ und dem gewichteten Wert $x = 16$ für die Zahl der effektiven Schwingungen nach Gl.(30) erhalten und in Abb.1 durch die gestrichelte Kurve $n = 5$ miteinander verbunden wurden, ergibt sich ein anderes Bild. Man sieht, daß die Steigung der berechneten gegenüber der experimentellen Kurve zu groß ist. Gibt es einen Grund für diese Abweichung?

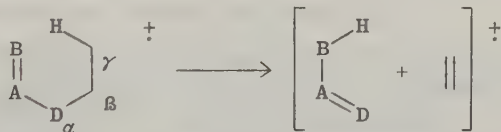
Eine Übereinstimmung der beiden Kurven ließe sich erreichen, wenn man in Gl.(30) $x = 9$ setzen würde. Dieser Wert für die Zahl der effektiven Schwingungen ist jedoch zu niedrig angesetzt, da auch bei den Hexansäurederivaten die Abspaltung von OCH_3 die bevorzugte Fragmentierung ist, für die $x = 19,5$ wird.

Hier wird offenkundig, daß mit den langen Hexansäurederivaten die Grenzen der Anwendbarkeit der QET Gl.(22) und Gl.(23) erreicht sind. Man muß annehmen, daß die prinzipielle Bedingung für die Gültigkeit der QET, der elektrischen Leitfähigkeit des Molekülions, nicht mehr hinreichend erfüllt ist. Beim folgenden Studium der McLafferty-Umlagerungen kann nachgewiesen werden, daß diese Annahme berechtigt ist.

VI. Die McLafferty-Umlagerung bei ω -substituierten Butan-, Pentan- und Hexansäure-methylestern.

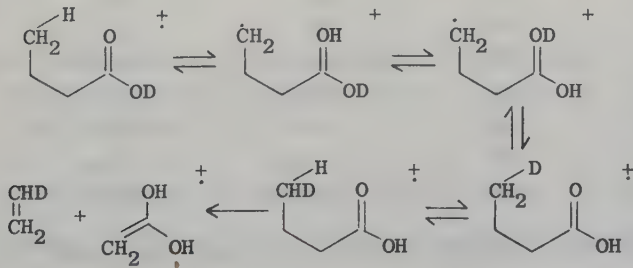
A. Allgemeine Bemerkungen.

Eine für die Verbindungsreihe $R(CH_2)_{n+3}CO_2CH_3$ ($n = 0, 1, 2, 3, \dots$) besonders charakteristische Umlagerung bezeichnet man als McLafferty-Umlagerung (46). Man versteht darunter die Wanderung eines γ -Wasserstoffatoms über einen sechsgliedrigen Übergangszustand zu einem doppelt gebundenen Atom und den anschließenden β -Bindungsbruch nach folgendem Schema:



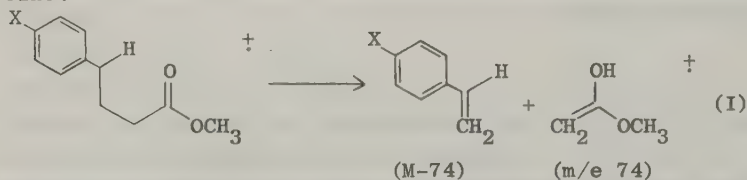
Diese Formulierung beinhaltet, daß die positive Ladung von beiden Reaktionsprodukten übernommen werden kann.

Die theoretische Behandlung (47) und experimentelle Befunde sprechen für einen stufenweisen Ablauf der McLafferty-Umlagerung. Von McLAFFERTY und Mitarb. (48) wurde die Umlagerung an deuterierter Buttersäure untersucht. Sie fanden neben der erwarteten Abspaltung von Äthylen eine beträchtliche Eliminierung von deuteriertem Äthylen und erklärten dies mit einem stufenweisen Mechanismus:



Die McLafferty-Umlagerung wird durch kleine Effekte wie die bevorzugte Abspaltung eines sekundären vor einem primären Wasserstoffatom (Differenz der Bindungsstärken in neutralen Molekülen ~ 5 kcal) ⁽⁴⁹⁾ oder den Isotopie-Effekt ⁽⁵⁰⁾ bereits deutlich beeinflusst. Durch funktionelle Gruppen kann sie von beiden Seiten des Moleküls her beeinflusst werden:

1. HOWE, WILLIAMS, KINGSTON und TANNENBAUM ⁽⁵¹⁾ untersuchten den Einfluß von zu der Carbonylgruppe γ -ständigen Substituenten auf die Umlagerung an der Verbindungsreihe:



X(u. a.) = NO₂, CN, F, CH₃, C₆H₅, CH₃O, C₆H₅O

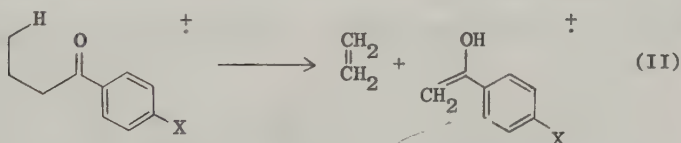
Es zeigte sich, daß elektronenziehende (X = NO₂, CN, F) gegenüber elektronendrückenden Substituenten (X = CH₃, C₆H₅, CH₃O, C₆H₅O) die Bildung des McLafferty-Ions aus der normalen McLafferty-Umlagerung, (m/e 74), stark erhöhen:

X	relative Intensitäten (% , 70 eV)		
	(M-74)	(m/e 74)	(M-74) + (m/e 74)
NO ₂	10,7	100	110,7
CN	33,2	100	133,2
F	89,5	100	189,5
CH ₃	100	12,1	112,1
C ₆ H ₅	100	5,8	105,8
CH ₃ O	99	0,6	99,6
C ₆ H ₅ O	100	7,0	107,0

Die komplementäre Umlagerung, bei der das olefinische

Produkt die Ladung übernimmt und die bei Methylestern zu der Bildung von (M-74)-Ionen führt, nimmt dagegen mit zunehmendem elektronenziehendem Charakter des Substituenten in der Reihe $X = F > CN > NO_2$ ab. Den Einfluß von elektronenziehenden Substituenten auf die McLafferty-Umlagerung erkennt man, wenn die relativen Intensitäten der aus der normalen und der aus der komplementären Umlagerung gebildeten Ionen, (m/e 74) und (M-74), addiert werden. Man bemerkt dann, daß mit zunehmendem elektronenziehendem Charakter des Substituenten X die Umlagerung herabgesetzt wird. Der Einfluß von elektronendrückenden Substituenten auf die normale wie auch auf die komplementäre Umlagerung ist dagegen nur schwach ausgeprägt.

2. Die Beeinflussung der Umlagerung durch Substituenten auf der Carbonyl-Seite des Moleküls studierten McLAFFERTY und WACHS (52) an der Verbindungsreihe:



$X = NO_2, F, Cl, Br, CH_3, C_6H_5, CH_3O, C_6H_5O, OH, NH_2$

Sie fanden eine stark erhöhte Bildung des Umlagerungsprodukts durch elektronenziehende Substituenten, die mit der durch sie verursachten Ladungslokalisierung am Carbonylsauerstoff erklärt wurde.

B. Die McLafferty-Umlagerung in ω -substituierten Alkansäure-methylestern $X(CH_2)_nCO_2CH_3$, $n = 3, 4, 5$, $X = J, Br, Cl, F, CN$ und NO_2 .

1. 4-substituierte Butansäure-methylester.

Gegenüber der von HOWE, WILLIAMS, KINGSTON und TANNEN-

BAUM untersuchten Verbindungsreihe (I) herrschen bei den 4-substituierten Butansäure-methylestern $X(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{CH}_3$ ($X = \text{Br}, \text{Cl}, \text{F}, \text{CN}, \text{NO}_2$) klarere Verhältnisse, weil die Ionisationspotentiale der olefinischen Produkte (20) der Umlagerung einen höheren Wert besitzen, als das Ionisationspotential des McLafferty-Ions mit $\text{IP}_{\text{ber.}} = 8,6 \text{ eV}^{(46)}$ und $\text{IP}_{\text{exp.}} = 9,1 \text{ eV}^{(46)}$:

IP	eV
$\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_2$	unbek.
$\text{C}_2\text{H}_3\text{CN}$	10,75
$\text{C}_2\text{H}_3\text{F}$	10,35
$\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$	10,0
$\text{C}_2\text{H}_3\text{Br}$	9,8

Damit in Einklang steht, daß das geladene olefinische Produkt (M-74) nur bei 4-Jod-butansäure-methylester mit 1 % TI beobachtet wurde.

Den Einfluß der Substituenten X auf die McLafferty-Umlagerung:



zeigt Abb.3, in der die Intensitäten der aus der normalen McLafferty-Umlagerung gebildeten Ionen (m/e 74) für die Verbindungsreihe $X(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{CH}_3$ gegen die Taftschen σ^* -Werte (53) der einzelnen Substituenten aufgetragen sind.

Die Abhängigkeit der Umlagerung von den Taft-Werten ist annähernd linear und zeigt, daß die Ursache für das unterschiedliche Verhalten der 4-substituierten Butansäure-methylester auf der X-Seite des Moleküliions zu suchen ist. 4-Jod-butansäure-methylester weicht ab und scheidet daher für die weiteren Betrachtungen aus.

Eine Argumentation mit dem Konzept der lokalisierten La-

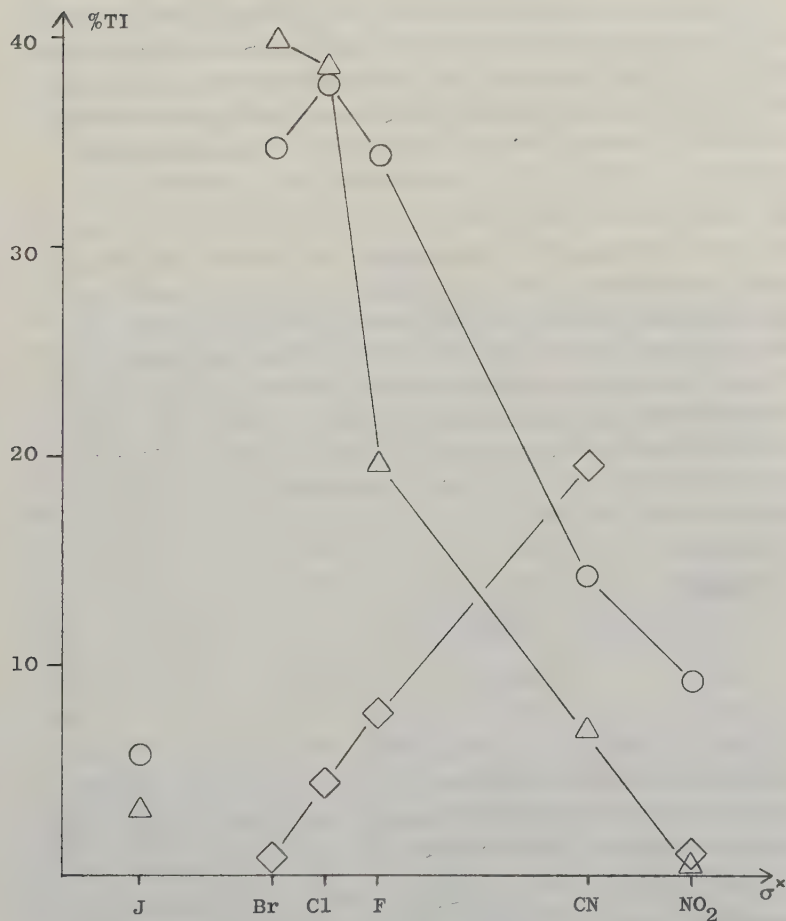


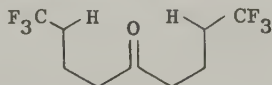
Abb.3: Die Abhängigkeit der Intensität des in der McLafferty-Umlagerung gebildeten Ions (m/e 74) in Proz. TI für die Verbindungsreihe $X(CH_2)_nCO_2CH_3$ ($n = 3, 4, 5$) von den Taft-Werten der Substituenten $X = J, Br, Cl, F, CN$ und NO_2 .

Butansäurederivate ($n=3$): $\triangle$ — $\triangle$ Pentansäurederivate ($n=4$): $\diamond$ — $\diamond$ Hexansäurederivate ($n=5$): $\circ$ — $\circ$

dung führt zu Widersprüchen, da die Ladungslokalisierung auf der X-Seite der Butansäurederivate in der Reihe $\text{Br} > \text{NO}_2 > \text{Cl} > \text{CN} > \text{F}$ abnimmt, wie die Ergebnisse bei den Fragmentierungen zeigten (Tab.2). Die Reihenfolge abnehmender Beeinflussung auf die McLafferty-Umlagerung ist jedoch $\text{Br} > \text{Cl} > \text{F} > \text{CN} > \text{NO}_2$, wie man in Abb.3 erkennt.

Da die Loslösung des γ -Wasserstoffatoms der erste Schritt in einem stufenweisen Mechanismus ist, sollte die Stärke der γ -C-H-Bindung eine wesentliche Rolle in diesem Prozeß spielen. Eine wichtige Ursache für die Abnahme der Umlagerung in Abb.3, die jedoch nicht mit Zahlenmaterial belegt werden kann, weil zu wenig über Bindungsstärken in Molekülonen bekannt ist, sollte die durch den induktiven Effekt der funktionellen Gruppen hervorgerufene, in der Reihe $\text{Br} < \text{Cl} < \text{F} < \text{CN} < \text{NO}_2$ zunehmende γ -C-H-Bindungsstärke sein, die eine Loslösung des γ -Wasserstoffatoms erschwert.

CARPENTER, DUFFIELD und DJERASSI ⁽⁵⁴⁾ erklären die Abnahme der McLafferty-Umlagerung in



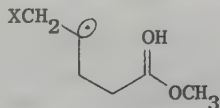
gegenüber der entsprechenden Dimethylverbindung ebenfalls mit einer stärkeren γ -C-H-Bindung, schließen jedoch einen polaren Effekt im Übergangszustand nicht aus.

In der Literatur ⁽⁵⁵⁾ herrscht Unklarheit darüber, ob das Wasserstoffatom als Proton oder als Radikal wandert. McLAFFERTY und WACHS ⁽⁵²⁾ deuteten ihre Versuche an der Verbindungsreihe (II) so, daß eine Wanderung als Proton unwahrscheinlich sein sollte, wenn die Umlagerung mit zunehmender Ladungslokalisierung am Carbonylsauerstoff durch stärker elektronenziehende Substituenten zunimmt. Unsere Versuche ergaben, daß mit zunehmend elektronenziehendem

Charakter des Substituenten X die Umlagerung abnimmt. Das ist wiederum ein starker Hinweis gegen eine Wanderung als Proton, denn mit $X = \text{NO}_2$ in $\text{X}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{CH}_3$ sollte die Loslösung des γ -Wasserstoffatoms als Proton leichter erfolgen.

2. 5-substituierte Pentansäure-methylester.

Das in einer komplementären McLafferty-Umlagerung gebildete Ion (M-74) wurde auch bei den Pentansäurederivaten nicht beobachtet. Die Intensitäten der aus der normalen Umlagerung resultierenden Ionen (m/e 74) sind für die Verbindungsreihe $\text{X}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{CH}_3$ ($X = \text{Br}, \text{Cl}, \text{F}, \text{CN}, \text{NO}_2$) in Abb.3 gegen die Taft-Werte der einzelnen Substituenten aufgetragen. Man sieht, daß bis auf 5-Nitro-pentansäure-methylester die McLafferty-Umlagerung in dieser Verbindungsreihe einen gegenüber den entsprechenden Butansäurederivaten entgegengesetzten Verlauf nimmt. Hier nimmt die Umlagerung in der Reihe $\text{Br} < \text{Cl} < \text{F} < \text{CN}$ zu. Dieses Verhalten läßt sich mit einer in Richtung $X = \text{CN}$ zunehmenden Radikalstabilisierung des Übergangszustandes erklären. Solche Stabilisierungseffekte, die man auf Hyperkonjugation von elektronegativen Substituenten mit einer positiven oder negativen Ladung in α -Stellung zurückführt ⁽⁵⁶⁾, sollten auch bei Radikalen zum Zug kommen. Bei den Pentansäure-methylestern befindet sich der Substituent X ebenfalls in α -Stellung zu der Radikalstelle im Übergangszustand:



Nach HOFFMANN und Mitarb. ⁽⁵⁷⁾ nimmt die Stabilisierung mit steigender Elektronegativität des Substituenten X

zu, dies steht im Einklang mit unseren Ergebnissen für die 5-substituierten Pentansäure-methylester mit $X = \text{Br}$, Cl und F , deren Elektronegativitätswerte ⁽⁵⁸⁾ 2,8, 3,03 und 3,95 betragen. Der entsprechende Wert für $X = \text{CN}$ beträgt 3,3. Hier dürfte die weitere Zunahme der Umlagerung einer π -Radikalstabilisierung ⁽⁵⁹⁾ im Übergangszustand zuzuschreiben sein, die bei $X = \text{NO}_2$ nicht möglich ist, in Übereinstimmung mit den Meßergebnissen (Abb.3).

3. 6-substituierte Hexansäure-methylester.

Auch für die 6-substituierten Hexansäure-methylester mit $X = \text{J}$, Br , Cl , F , CN und NO_2 wurden die Intensitäten des in der normalen McLafferty-Umlagerung gebildeten Ions (m/e 74) gegen die entsprechenden Taft-Werte der Substituenten in Abb.3 aufgetragen. 6-Jod-hexansäure-methylester weicht wiederum vom allgemeinen Verhalten der Verbindungsreihe ab. Aus der komplementären Umlagerung resultierende Ionen ($M-74$) wurden nicht beobachtet.

Man erkennt in Abb.3, daß die Umlagerungen der Hexansäurederivate denen der Butansäurederivate gleichen. Die annähernd lineare Abhängigkeit der Umlagerung von den Taft-Werten zeigt den induktiven Effekt der Substituenten X auf die γ -C-H-Bindung an. Dieser Effekt ist jedoch gegenüber den 4-substituierten Butansäure-methylestern weniger scharf ausgeprägt, wie man an der Intensität des McLafferty-Ions (m/e 74) für die 6-substituierten Hexansäure-methylester mit $X = \text{F}$, CN und NO_2 durch Vergleich mit den entsprechenden Butansäurederivaten erkennt.

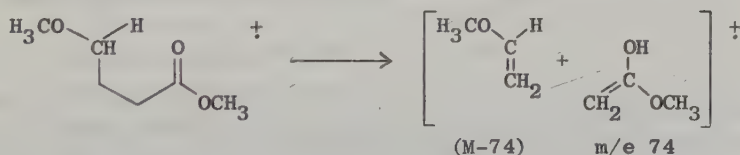
Dieses Verhalten kann als Bestätigung der bei den Fragmentierungen geäußerten Ansicht (s.S.56), einer verringerten elektrischen Leitfähigkeit in den langen Hexansäurederivaten, gewertet werden. Der induktive Effekt

der endständigen funktionellen Gruppe X macht sich bei den Hexansäure-methylestern gegenüber den Butansäure-methylestern weniger stark bemerkbar, weil jetzt zwischen X und der γ -Position drei gesättigte C-Atome die elektrische Leitung blockieren.

C. Die McLafferty-Umlagerung in ω -substituierten Alkan-säure-methylestern $X(CH_2)_nCO_2CH_3$, $n = 3, 4, 5$, $X = CH_3O$, C_2H_5O , $i-C_3H_7O$, $tert.-C_4H_9O$, $(N(CH_3)_2, C_6H_5)$.

Die McLafferty-Umlagerung wurde beim Zerfall von 5-Dimethylamino-pentansäure-methylester und 6-Dimethylamino-hexansäure-methylester nicht beobachtet und findet in der komplementären Art nur zu 0,7 Proz. TI beim Zerfall von 5-Phenyl-pentansäure-methylester statt, so daß diese Verbindungen in der folgenden Diskussion unberücksichtigt bleiben.

Da das olefinische Produkt der Umlagerung:



ein Ionisationspotential von $IP(H_3COCHCH_2) = 8,9 \text{ eV}^{(20)}$ besitzt, sollten nach dem auf S.10 Gesagtem die Ionisationspotentiale auch der übrigen Alkoxy-äthylene unter dem Wert $9,1 \text{ eV}$ für das Ionisationspotential des McLafferty-Ions liegen, so daß mit dem Auftreten von (M-74)-Ionen aus der komplementären McLafferty-Umlagerung der ω -Alkoxy-methylester gerechnet werden muß.

In Tab.9 sind die Intensitäten der Ionen (m/e 74) und (M-74), die in einer normalen und in einer komplementären

tären McLafferty-Umlagerung gebildet wurden. in Proz. des Totalionenstroms TI bei 70 eV für die drei Verbindungsreihen $X(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{CH}_3$, $n = 3,4,5$, $X = \text{CH}_3\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}$ und tert.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$ aufgeführt.

Tab.9: Intensitäten der Ionen (m/e 74) und (M-74) aus der normalen und komplementären McLafferty-Umlagerung in Proz. TI bei 70 eV für die Verbindungsreihen $X(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{CH}_3$, $n = 3,4,5$, $X = \text{CH}_3\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}$, tert.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$.

X	n = 3		n = 4		n = 5	
	m/e 74	M-74	m/e 74	M-74	m/e 74	M-74
CH_3O	12,21	2,27	0,49	1,59	6,7	-
$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	10,7	1,39	1,47	0,37	3,67	0,83
$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}$	3,33	1,85	-	-	1,8	1,5
tert.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$	1,8	0,36	2,8	1,32	1,44	0,52

Man erkennt in Tab.9, daß die McLafferty-Umlagerung bei den Butansäurederivaten ($n = 3$) in der Reihe $\text{CH}_3\text{O} > \text{C}_2\text{H}_5\text{O} > i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O} > \text{tert.-C}_4\text{H}_9\text{O}$ abnimmt. Die Umlagerung nimmt bei den Pentansäurederivaten ($n = 4$) in der Reihe $\text{CH}_3\text{O} < \text{C}_2\text{H}_5\text{O} < \text{tert.-C}_4\text{H}_9\text{O}$ dagegen zu. Die Hexansäurederivate ($n = 5$) folgen wie die Butansäurederivate wieder der Reihe $\text{CH}_3\text{O} > \text{C}_2\text{H}_5\text{O} > i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O} > \text{tert.-C}_4\text{H}_9\text{O}$. Dieses alternierende Verhalten entspricht somit dem Verhalten der Verbindungsreihe $X(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{CH}_3$, $n = 3,4,5$, $X = \text{Br}$, Cl , F , CN und NO_2 (Abb.3), so daß die Effekte, die oben angeführt wurden, auch hier für das Verhalten der betrachteten Verbindungsreihen verantwortlich sind.

VII. Experimenteller Teil.

A. Allgemeines.

1. Physikalische Meßgeräte.

MS: Massenspektrometer Varian SM 1A. Die Proben wurden aus dem 150° -Einlaßsystem in die Ionenquelle ausströmen gelassen. Druck in der Ionenquelle: $2 \cdot 10^{-6}$ Torr, Ionenstrom: 300 μ Amp, Beschleunigungsspannung: 8 KV, Druck im Analysator: $< 10^{-6}$ Torr. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei verschiedenen Elektronenenergien, die mit einem Digitalvoltmeter abgelesen wurden. Die Intensitäten der einzelnen Signale sind in Proz. des Totalionenstroms von m/e 31 bis M+2 tabellarisch auf den Seiten 82-114 angegeben. Es sind zwei 70eV-Messungen aufgeführt, 70eV_A ist die Messung zu Beginn, 70eV_E die Messung am Schluß der Meßreihe (Kontrolle der thermischen Stabilität der gemessenen Verbindungen).

NMR: Kernresonanzspektrometer Varian-HA 100

IR: IR-Spektralphotometer Perkin-Elmer Modell 225

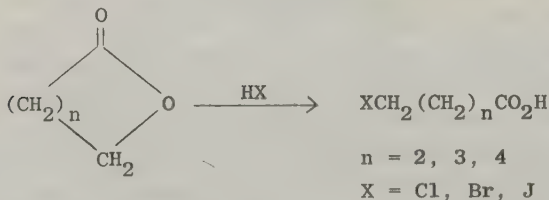
2. Analysen, Siedepunkte.

Die Analysen wurden im Max-Planck-Institut für Biochemie Abteilung für Peptidchemie, Mikroanalytisches Laboratorium durchgeführt.

Die Reinigung aller Verbindungen erfolgte durch Destillation über eine 1m-Drehbandkolonne. Die Siedepunkte sind nicht korrigiert.

B. Allgemeine Bemerkungen zur Herstellung von ω -substituierten Carbonsäuren.

Lactone reagieren mit gasförmigen Halogenwasserstoffen bei erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck unter Bildung von ω -Halogen-carbonsäuren (60). Diese Umsetzung gelingt auch mit den konzentrierten wäßrigen Säuren.



Die Ausbeute der Reaktion steigt in der Reihe $\text{Cl} < \text{Br} < \text{J}$. Durch Austausch von Jodid mit Silberfluorid (61) und Silbernitrit (62) wurden die entsprechenden ω -Fluor- und ω -Nitro-Verbindungen erhalten. Die ω -Dimethylamino-carbonsäuren wurden durch nucleophile Substitution von Bromid durch Dimethylamin hergestellt.

Die Spaltung des Lactonringes mit Methanol/Schwefelsäure führt zu den ω -Hydroxy-carbonsäure-methylestern (63). Diese wurden mit Alkyljodid/Silberoxid analog dem Verfahren von PURDIC (64) in die ω -Alkoxy-carbonsäure-methylester überführt, die Methode eignet sich gut zur Herstellung der sonst schwer zugänglichen ω -tert.-Butoxy-carbonsäure-methylester.

C. Butansäurederivate.

1. 4-Chlor-butansäure-methylester.

17,2 g (0,20 Mol) γ -Butyrolacton wurden mit 50 ml (2,5-molarer Überschuß) konzentrierter Salzsäure 8 Stdn. am

Rückfluß gekocht. Nach dem Verdünnen der Reaktionslösung mit Wasser wurde mit Chloroform ausgeschüttelt. Die Abtrennung der Chlor-butansäure als Salz erfolgte durch Extraktion der Chloroformlösung mit gesättigter, wäßriger Natriumhydrogencarbonatlösung, die ihrerseits mit Chloroform extrahiert wurde, um nicht umgesetztes γ -Butyrolacton zu entfernen. Nach Ansäuern der wäßrigen Lösung wurde wiederum mit Chloroform ausgeschüttelt, die organische Phase mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer erhielt man 10,5 g (43 %) 4-Chlor-butansäure, die mit Methanol/konz. Schwefelsäure verestert und auf dem üblichen Weg als Methylester isoliert und destilliert wurde. Bei der abschließenden Kolonnendestillation wurde die mittlere Fraktion von 2 g 4-Chlor-butansäure-methylester aufgefangen.

Kp₁₃: 68,5-68,7°C (Lit. ⁽⁶⁵⁾ Kp₁₈: 89-92°C)

2. 4-Brom-butansäure-methylester.

17,2 g (0,20 Mol) γ -Butyrolacton kochte man mit 40 ml (2-molarer Überschuß) konz. Bromwasserstoffsäure 6 Stdn. am Rückfluß. Die Aufarbeitung geschah wie unter C.1., dabei wurde in Kauf genommen, daß beim Ausschütteln mit Natriumhydrogencarbonatlösung etwa 40 % der gebildeten Brom-butansäure wieder zum Lacton cyclisierten. Man erhielt daher nur 8,3 g (25 %) 4-Brom-butansäure, die nach Veresterung mit Methanol/Schwefelsäure, der üblichen Aufarbeitung und Destillation über die Drehbandkolonne fraktioniert destilliert wurde.

Kp₁₃: 76,0-76,2°C (Lit. ⁽⁶⁶⁾ Kp₇₆₀: 186-7°C)

3. 4-Jod-butansäure-methylester.

8,6 g (0,10 Mol) γ -Butyrolacton wurden mit 40 ml konz.

Jodwasserstoffsäure (2-molarer Überschuß) 4 Stdn. am Rückfluß gekocht. Man verdünnte mit Wasser und schüttelte mit Chloroform aus. Die Chloroformlösung wurde mit Wasser, verdünnter Natriumthiosulfatlösung und wieder mit Wasser ausgeschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet und einrotiert. Es resultierten 19,2 g (90 %) 4-Jod-butansäure, die nach der Veresterung zweimal über die Drehbandkolonne destilliert wurden.

Kp_{0,1}: 31,0°C (Lit.⁽⁶⁶⁾ Kp₇₆₀: 198-200°C)

4. 4-Fluor-butansäure-methylester.

Die Darstellung erfolgte bei 25°C durch 12-stündiges Rühren einer Suspension von 20,3 g (0,16 Mol) Silberfluorid und 18,2 g (0,08 Mol) 4-Jod-butansäure in 75 ml abs. Diäthyläther. Ausbeute: 5,3 g (52 %).

Kp₁₀₀: 78,0-78,2°C (Lit.⁽⁶⁷⁾ Kp₇₆₀: 135-7°C)

5. 4-Nitro-butansäure-methylester.

18,2 g (0,08 Mol) 4-Jod-butansäure-methylester wurden mit 24,6 g (0,16 Mol) Silbernitrit bei 25°C 12 Stdn. in 75 ml abs. Diäthyläther gerührt. Ausbeute: 7,1 g (60 %).

Kp_{0,2}: 44,2-4°C (Lit.⁽⁶⁸⁾ Kp₉: 109°C)

6. 4-Cyano-butansäure-methylester.

8,6 g (0,10 Mol) γ -Butyrolacton wurden mit 6,5 g (0,10 Mol) Kaliumcyanid 3 Stdn. auf 200°C erhitzt, nach dem Abkühlen mit Wasser versetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach dem Ansäuern der wäßrigen Phase und Extraktion mit Essigsäure-methylester wurde die organische Phase mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung ausgeschüttelt, Cyan-butansäure durch Ansäuern wieder frei-

gesetzt und in Chloroform aufgenommen. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels erhielt man 5,9 g (70 %) 4-Cyano-butansäure, die mit Methanol/Schwefelsäure verestert wurde. 4-Cyano-butansäure-methylester wurde durch zweimalige Destillation gereinigt.

Kp₁: 75,8-76,0°C (Lit.⁽⁶⁹⁾ Kp₁₇: 120°C)

7. 4-Methoxy-butansäure-methylester.

17,2 g (0,20 Mol) γ -Butyrolacton wurden mit 21,6 g (0,40 Mol) Natrium-methylat in 100 ml Methanol 12 Std. am Rückfluß gekocht ⁽⁷⁰⁾. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand in Wasser aufgenommen und die wäßrige Phase mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Man isolierte nach Entfernen des Lösungsmittels 10,6 g (45 %) 4-Methoxy-butansäure, die mit Methanol/Schwefelsäure verestert wurde.

Kp₄₅: 80,8-81°C (Lit.⁽⁷¹⁾ Kp₇₆₀: 162,5-163,5°C)

8. 4-Äthoxy-butansäure-methylester.

17,2 g (0,20 Mol) γ -Butyrolacton lieferten nach dem unter C.7. beschriebenen Verfahren mit 20,4 g (0,30 Mol) Natrium-äthylat in 150 ml Äthanol 7,9 g (30 %) 4-Äthoxy-butansäure, die mit Methanol/Schwefelsäure in den Methylester überführt wurden.

Kp₁₃: 60,8-61°C (Lit.⁽⁷¹⁾ Kp₇₆₀: 175,5°C)

9. 4-Isopropoxy-butansäure-methylester.

Wie unter C.7. erhielt man aus 25,8 g (0,30 Mol) γ -Bu-

tyrolacton und 39,2 g (0,40 Mol) Kalium-isopropylat in 200 ml Isopropanol nach 12-stündigem Kochen am Rückfluß 11,0 g (25 %) 4-Isopropoxy-butansäure, die mit Methanol/Schwefelsäure verestert wurde.

Kp₁₃: 63,8-64°C (Lit.⁽⁷²⁾ Kp₁₄: 66-70°C)

10. 4-Hydroxy-butansäure-methylester.

86 g (1 Mol) γ -Butyrolacton wurden in 160 ml Methanol (5 Mol) nach Zusatz von 5 % konz. Schwefelsäure 12 Stdn. am Rückfluß gekocht. Methanol wurde am Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand in Natriumhydrogencarbonatlösung aufgenommen und die alkalische Lösung mit Essigsäure-methylester ausgeschüttelt. Die organische Phase extrahierte man mehrmals mit Wasser, trocknete sie und rotierte ein. Der Rückstand enthielt immer noch γ -Butyrolacton, das durch dreimalige Destillation an der Drehbandkolonne abgetrennt wurde. Man erhielt 60 g (50 %) 4-Hydroxy-butansäure-methylester.

Kp_{O,4}: 39,4-6°C (Lit.⁽⁷³⁾ Kp_{O,5}: 45°C)

4-Hydroxy-butansäure-methylester zersetzt sich auch noch im Kühlschrank und wurde daher für die Messungen nicht eingesetzt.

11. 4-tert.-Butoxy-butansäure-methylester.

Zu einer Lösung von 9,5 g (0,08 Mol) 4-Hydroxy-butansäure-methylester und 44 g (0,24 Mol) tert.-Butyljodid in 250 ml Dioxan wurden bei 0°C unter Rühren innerhalb von 10 Min. 27,8 g (0,12 Mol) Silberoxid gegeben. Das Silberoxid wurde in frisch gefälltem Zustand eingesetzt ⁽⁷⁴⁾, durch fünfmaliges Abdekantieren von Dioxan entwässert und als Suspension in Dioxan verwendet. Nach 1 Std. Rüh-

ren bei 25°C wurde abfiltriert, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und der 4-tert.-Butoxy-butansäure-methylester durch zweimalige Kolonnendestillation gereinigt. Ausbeute: 8,6 g (68 %).

Kp₁₃: 78-9°C

Analyse:

Ber. C 62,07 H 10,34

Gef. C 62,10 H 10,58

D. Pentansäurederivate.

1. 5-Chlor-pentansäure-methylester.

Es wurden 20 g (0,20 Mol) δ -Valerolacton in 50 ml (2,5-molarer Überschuß) konz. Salzsäure gelöst und 6 Stdn. am Rückfluß gekocht. Nach der unter C.1. beschriebenen Aufarbeitung erhielt man 14,9 g (55 %) 5-Chlor-pentansäure, die mit Methanol/konz. Schwefelsäure verestert und als Ester fraktioniert destilliert wurde.

Kp₆: 75.9-76,1°C (Lit.⁽⁷⁵⁾ Kp₈: 89-92°C)

2. 5-Brom-pentansäure-methylester.

10 g (0,10 Mol) δ -Valerolacton erhitzte man mit 40 ml (2-molarer Überschuß) konz. Bromwasserstoffsäure 6 Stdn. am Rückfluß. Nach dem Abkühlen schied sich 5-Brom-pentansäure als untere Phase ab, sie wurde in Chloroform aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Die Chloroformlösung wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und einrotiert. Man erhielt 9 g (50 %) 5-Brom-pentansäure, die verestert und aufgearbeitet wurde. Der Ester wurde fraktioniert destilliert.

Kp₆: 88,7-9°C

(Lit.⁽⁷⁶⁾ Kp₁₃: 95-6°C)

3. 5-Dimethylamino-pentansäure-methylester.

18,1 g (0,1 Mol) 5-Brom-pentansäure wurden mit 200 ml 6-molarer methanolischer Dimethylaminlösung 3 Tage bei 25°C gerührt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand erneut in 200 ml Methanol/Dimethylamin obiger Konzentration aufgenommen und 6 Tage bei 25°C gerührt. Dimethylamino-butansäure-dimethylammoniumchlorid wurde nach Entfernen des Lösungsmittels und des überschüssigen Dimethylamins am Rotationsverdampfer mit Methanol/Schwefelsäure verestert, isoliert und destilliert. Man erhielt 14,3 g (90 %) 5-Dimethylamino-pentansäure-methylester, der durch Kolonnendestillation gereinigt wurde.

Kp₁: 37,6-38°C

(Lit.⁽⁷⁷⁾ Kp₇₆₀: 186-9°C)

4. 5-Jod-pentansäure-methylester.

Die Darstellung erfolgte durch 4-stündiges Erhitzen von 20 g (0,20 Mol) 5-Valerolacton mit 80 ml (2-molarer Überschuß) konz. Jodwasserstoffsäure am Rückfluß und der bei C.3. geschilderten Aufarbeitung. Es wurden 40,8 g (90 %) 5-Jod-pentansäure erhalten, die wie üblich verestert wurde. 5-Jod-pentansäure-methylester reinigte man durch zweimalige Destillation über die Drehbandkolonne.

Kp_{0,2}: 43,0°C

(Lit.⁽⁷³⁾ Kp₁₂: 99-103°)

5. 5-Fluor-pentansäure-methylester.

18,2 g (0,08 Mol) 5-Jod-pentansäure-methylester wurden mit 20,3 g (0,16 Mol) Silberfluorid 12 Stdn. in 75 ml abs.

Diäthyläther bei 25°C gerührt. Nach Aufarbeitung und Reinigung erhielt man 4,8 g (45 %) 5-Fluor-pentansäure-methylester.

Kp₃₅: 81-2°C (Lit. ⁽⁷⁸⁾Kp₂₅: 72-74°C)

6. 5-Nitro-pentansäure-methylester.

18,2 g (0,08 Mol) 5-Jod-pentansäure-methylester rührte man bei 25°C mit 24,6 g (0,16 Mol) Silbernitrit 12 Stdn. in 75 ml abs. Diäthyläther. Ausbeute: 7,1 g (55 %).

Kp_{0.1}: 53,8-54°C (Lit. ⁽⁷⁹⁾Kp₂₃: 115-6°C)

7. 5-Cyano-pentansäure-methylester.

10 g (0,10 Mol) δ -Valerolacton wurden mit 6,5 g (0,10 Mol) Kaliumcyanid 3 Stdn. auf 230°C erhitzt und nach beendeter Reaktion nach C.6. aufgearbeitet. Man erhielt 10,2 g (80 %) 5-Cyano-pentansäure, die wie üblich verestert wurde. Die Reinigung des Esters erfolgte durch Destillation.

Kp₃: 100,0-2°C (Lit. ⁽⁸⁰⁾Kp₉: 119-120°C)

8. 5-Hydroxy-pentansäure-methylester.

100 g (1 Mol) δ -Valerolacton kochte man in 160 ml (6 Mol) Methanol mit 5 % konz. Schwefelsäure 12 Stdn. am Rückfluß und arbeitete das Reaktionsprodukt gemäß C.10. auf. Nach dreimaliger Destillation wurden 79,2 g (60 %) 5-Hydroxy-pentansäure-methylester abgetrennt.

Kp_{5.10-2}: 52,6-53,0°C (Lit. ⁽⁷³⁾Kp_{0,5}: 61-5°C)

9. 5-Methoxy-pentansäure-methylester.

Zu 10,6 g (0,08 Mol) 5-Hydroxy-pentansäure-methylester und 33,8 g (0,24 Mol) Methyljodid in 250 ml Dioxan wurden bei 25°C unter Rühren 27,8 g (0,12 Mol) Silberoxid (s.C.11) innerhalb von 5 Min. gegeben. Man kochte 1 Std. am Rückfluß, filtrierte ab und zog das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer ab. Nach zweimaliger Destillation über die Drehbandkolonne wurden 7,3 g (62 %) 5-Methoxy-pentansäure-methylester isoliert.

Kp₁₃: 69,2-4°C (Lit.⁽⁷¹⁾ Kp₇₆₇: 184,5-185,5°C)

10. 5-Äthoxy-pentansäure-methylester.

10,6 g (0,08 Mol) 5-Hydroxy-pentansäure-methylester, 37,4 g (0,24 Mol) Äthyljodid und 27,8 g (0,12 Mol) Silberoxid in 250 ml Dioxan ergaben bei den unter D.9. geschilderten Reaktionsbedingungen 5,9 g (51 %) 5-Äthoxy-pentansäure-methylester.

Kp₁₃: 79,2-4°C

Analyse:

Ber. C 60,00 H 10,00

Gef. C 60,08 H 10,14

11. 5-tert.-Butoxy-pentansäure-methylester.

Zu 10,6 g (0,08 Mol) 5-Hydroxy-pentansäure-methylester und 43,9 g (0,24 Mol) tert.-Butyljodid in 250 ml Dioxan gab man bei 0°C innerhalb von 10 Min. 27,8 g (0,12 Mol) Silberoxid und rührte noch 1 Std. bei 25°C. Nach der Aufarbeitung wie unter D.9. wurden 9,1 g (66 %) 5-tert.-Butoxy-pentansäure-methylester erhalten.

Kp_{0,1}: 41,8-42,0°C

Analyse:

Ber. C 63,83 H 10,64

Gef. C 61,57 H 10,27

12. 5-Phenyl-pentansäure-methylester (81).

5-Phenyl-pentansäure wurde nach einer Analogievorschrift in einer Friedel-Crafts-Reaktion durch Umsetzen von 30 g (0,30 Mol) δ -Valerolacton in 89 ml (1 Mol) Benzol mit 56 g (0,42 Mol) Aluminiumchlorid hergestellt. Ausbeute: 21,9 g (41 %). Die Säure wurde mit Methanol/Schwefelsäure verestert und wie üblich aufgearbeitet.

Kp_{O,1}: 64,6-8°C

Analyse:

Ber. C 75,00 H 8,33

Gef. C 74,87 H 8,27

E. Hexansäurederivate.

1. 6-Chlor-hexansäure-methylester.

11,4 g (0,10 Mol) ϵ -Caprolacton kochte man mit 25 ml (2,5-molarer Überschuß) konz. Salzsäure 4 Stdn. am Rückfluß. Nach Abtrennen der unteren Phase, deren Aufnahme in Chloroform, Ausschütteln mit Wasser, Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels wurden 10,8 g (72 %) 6-Chlor-hexansäure erhalten. Veresterung mit Methanol/Schwefelsäure und fraktionierte Destillation schlossen sich an.

Kp_{O,1}: 96,0-1°C

(Lit. ⁽⁷³⁾ Kp₁: 70-3°C)

2. 6-Brom-hexansäure-methylester.

Die Herstellung erfolgte wie unter E.1. durch Umsetzen von 11,4 g (0,10 Mol) ϵ -Caprolacton mit 20 ml konz. Bromwasserstoffsäure. Es wurden 14,6 g (75 %) 6-Brom-hexansäure erhalten. Die Säure wurde auf dem üblichen Wege

verestert und als Ester fraktioniert destilliert.

Kp_{O,1}: 53,8-54°C

(Lit.⁽⁷³⁾ Kp₁: 70-3°C)

3. 6-Dimethylamino-hexansäure-methylester.

19,5 g (0,10 Mol) 6-Brom-hexansäure wurden in der unter D.3. geschilderten Weise mit Dimethylamin umgesetzt und mit Methanol/Schwefelsäure verestert. Ausbeute: 14,7 g (85 %).

Kp₁: 53,8-54,0°C

(Lit.⁽⁸²⁾ Kp₇₆₀: 209-10°C)

4. 6-Jod-hexansäure-methylester.

11,4 g (0,10 Mol) ϵ -Caprolacton, mit 40 ml (2-molarer Überschuß) konz. Jodwasserstoffsäure 3 Stdn. am Rückfluß gekocht, lieferten nach der Aufarbeitung (s.C.3.) 21,7 g (90 %) 6-Jod-hexansäure. Veresterung und fraktionierte Destillation folgten.

Kp_{O,1}: 48,8°C

(Lit.⁽⁷³⁾ Kp₁: 84-6°C)

5. 6-Fluor-hexansäure-methylester.

20,4 g (0,08 Mol) 6-Jod-hexansäure-methylester rührte man mit 20,3 g (0,16 Mol) Silberfluorid 12 Stdn. bei 25°C in 75 ml abs. Diäthyläther. Ausbeute nach Aufarbeitung: 5,7 g (48 %).

Kp₁₃: 75,2-4°C

(Lit.⁽⁷⁸⁾ Kp₉: 70-1°C)

6. 6-Nitro-hexansäure-methylester.

20,4 g (0,08 Mol) 6-Jod-hexansäure-methylester wurden

mit 24,6 g (0,16 Mol) Silbernitrit 12 Stdn. bei 25°C gerührt. Nach fraktionierter Destillation erhielt man 6,3 g (45 %) 6-Nitro-hexansäure-methylester.

Kp_{O,1}: 61,0-4°C

Analyse:

Ber. C 48,00 H 7,43 N 8,00

Gef. C 47,68 H 7,60 N 7,87

7. 6-Cyano-hexansäure-methylester.

6-Cyano-hexansäure-methylester wurde durch 3-stündiges Erhitzen von 11,4 g (0,10 Mol) ϵ -Caprolacton mit 6,5 g (0,10 Mol) Kaliumcyanid auf 250°C und der oben unter C.6. beschriebenen Aufarbeitungsweise erhalten. Man isolierte 10,5 g (75 %) 6-Cyano-hexansäure, die verestert und als Methylester fraktioniert destilliert wurde.

Kp_{O,1}: 70,2-6°C

(Lit.⁽⁸³⁾ Kp_{O,4}: 76-94°C)

8. 6-Hydroxy-hexansäure-methylester.

114 g (1 Mol) ϵ -Caprolacton wurden in 250 ml (8 Mol) Methanol mit 5 % konz. Schwefelsäure 12 Stdn. am Rückfluß gekocht. Die Reaktionslösung wurde, wie unter C.10. beschrieben, aufgearbeitet. Man erhielt 117 g (80 %) 6-Hydroxy-hexansäure-methylester nach 3-maliger Destillation.

Kp₁: 94-5°C

(Lit.⁽⁸⁴⁾ Kp_{1,5}: 90°C)

9. 6-Methoxy-hexansäure-methylester.

11,7 g (0,08 Mol) 6-Hydroxy-hexansäure-methylester und 33,8 g (0,24 Mol) Methyljodid wurden mit 27,8 g (0,12 Mol) Silberoxid in 250 ml Dioxan 1,5 Stdn. am Rückfluß gekocht und abfiltriert. Man rotierte die Lösung ein und erhielt nach zweimaliger Destillation 7,4 g (58 %)

6-Methoxy-hexansäure-methylester.

Kp₁₃: 84,8-85,0°C (Lit. ⁽⁸⁵⁾ Kp₁₀: 88,2-7°C

10. 6-Äthoxy-hexansäure-methylester.

Wie unter E.9. wurden 11,7 g (0,08 Mol) 6-Hydroxy-hexansäure-methylester und 37,4 g (0,24 Mol) Äthyljodid mit 27,8 g (0,12 Mol) Silberoxid in 250 ml Dioxan umgesetzt. Ausbeute: 5,9 g (47 %).

Kp_{O,2}: 40,2-6°C

Analyse:

Ber. C 62,07 H 10,34

Gef. C 59,56 H 10,21

11. 6-Isopropoxy-hexansäure-methylester.

Zu 11,7 g (0,08 Mol) 6-Hydroxy-hexansäure-methylester und 40,6 g (0,24 Mol) Isopropyljodid in 250 ml Dioxan wurden bei 25°C 27,8 g (0,12 Mol) Silberoxid gegeben und nach 2-stündigem Rühren wie oben aufgearbeitet. Ausbeute: 7,6 g (55 %)

Kp_{O,4}: 48,2-4°C

Analyse:

Ber. C 63,83 H 10,64

Gef. C 63,63 H 10,70

12. 6-tert.-Butoxy-hexansäure-methylester.

11,7 g (0,08 Mol) 6-Hydroxy-hexansäure-methylester und 43,9 g (0,24 Mol) tert.-Butyljodid in 250 ml Dioxan wurden bei 0°C mit 27,8 g (0,12 Mol) Silberoxid zusammengegeben und 1 Std. bei 25°C gerührt. Man erhielt nach Aufarbeitung 8,2 g (55 %) 6-tert.-Butoxy-hexansäure-methylester.

Kp_{O,3}: 54,0-2°C

Analyse:

Ber. C 65,35 H 10,89

Gef. C 64,85 H 10,42

Zusammenfassung.

1. Die in der Massenspektroskopie vorherrschende Theorie ist die Quasigleichgewichtstheorie (QET), die in ihrer einfachsten Form nach:

$$k = \nu \left(\frac{E - \epsilon_0}{E} \right)^{s-1} \quad (3)$$

k = Geschwindigkeitskonstante der Fragmentierung

ν = Frequenzfaktor

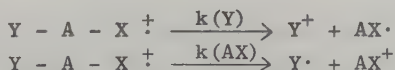
E = Interne Energie des Moleküliions

ϵ_0 = Aktivierungsenergie der Fragmentierung

$s = 3n-6$, Zahl der Normalschwingungen des n-atomigen Moleküliions

den elektronenstoßinduzierten Zerfall organischer Moleküle beschreibt. Bei den bisherigen Anwendungen von Gl. (3) wurden für E die Energieverteilungsfunktionen der Moleküliionen, für den Frequenzfaktor ν die IR-Valenzschwingungsfrequenzen der zu brechenden Bindung und für die Zahl der Schwingungen von $(s-1)/2$ bis $(s-1)/3$ geschätzte Werte benutzt.

In der vorliegenden Arbeit wurden durch Einführung konkreter Energiewerte für Moleküliionen in Gl. (3) für Komplementärreaktionen:



mit Hilfe der Ionisationspotentiale (IP) der freien Radikale die folgenden Beziehungen für die Geschwindigkeitskonstanten entwickelt:

$$\begin{aligned} k(Y) &= \nu_1 \left(\frac{IP(AX\cdot)}{IP(Y\cdot) + IP(AX\cdot) + D(Y-A)} \right)^s \\ k(AX) &= \nu_1 \left(\frac{IP(Y\cdot)}{IP(Y\cdot) + IP(AX\cdot) + D(Y-A)} \right)^s \end{aligned} \quad (22)$$

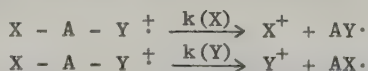
$D(Y-A)$ = Dissoziationsenergie der Y-A-Bindung

Deren Verhältnisbildung nach:

$$\frac{k(Y)}{k(AX)} = \frac{Y^+}{AX^+} = \left(\frac{IP(AX\cdot)}{IP(Y\cdot)} \right)^s \quad (23)$$

ergibt unter Eliminierung des in seiner physikalischen Bedeutung bisher nicht voll erkannten Frequenzfaktors ν eine Beziehung für relative Ionenintensitäten. Gl.(23) wurde benutzt, anhand umfangreichen Datenmaterials aus der Literatur effektive Schwingungen bei Fragmentierungen zu berechnen. Das konsistente Bild, das hierbei gewonnen wurde, werten wir als Beweis für die Gültigkeit der Gl.(22) und (23): Entgegen den bisherigen Vorstellungen (s. Gl.(3)) ist die Zahl der effektiven Schwingungen nicht von der Zahl aller Atome des Moleküls abhängig. Es zeigte sich, daß die effektiven Schwingungen s in Gl.(23) gleich der Zahl der Normalschwingungen $s = 3n' - 6$ der der zu brechenden Bindung unmittelbar benachbarten n' Atome sind.

Für die Berechnung relativer Ionenintensitäten aus Konkurrenzreaktionen:



sollte die Beziehung:

$$\frac{k(X)}{k(Y)} = \frac{X^+}{Y^+} = \frac{\nu_{X-A} \left(\frac{IP(AY\cdot)}{IP(AY\cdot) + IP(X\cdot) + D(X-A)} \right)^s}{\nu_{Y-A} \left(\frac{IP(AX\cdot)}{IP(AX\cdot) + IP(Y\cdot) + D(Y-A)} \right)^{s_1}} \quad (25)$$

gelten. $s = 3n' - 6$ bzw. $s_1 = 3n'' - 6$ sind die Normalschwingungen der dem Reaktionszentrum unmittelbar benachbarten n' bzw. n'' Atome.

Mit Hilfe der Beziehungen Gl.(23) und (25) wurden relative Ionenintensitäten aus 70eV-Fragmentierungen 4-substituierter Butansäure-methylester in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten berechnet. Es eröff-

net sich damit die Möglichkeit, Massenspektren auch komplizierterer Moleküle auf einfachem Weg zu berechnen. Die Einführung schwer zugänglicher Energieverteilungsfunktionen in Gl.(3) erscheint für die Berechnung von 70eV-Massenspektren nicht notwendig.

2. Die in der Literatur bei der qualitativen Deutung von Massenspektren komplizierterer Verbindungen weitgehend angewandten Konzepte der Produktstabilität und der lokalisierten Ladung stehen in einer engen Beziehung zur QET:

a. Da die Energie eines Teilchens seinem Ionisationspotential proportional ist, findet nach Gl.(23) auch die Bildung von energiearmen Ionen bevorzugt statt (Konzept der Produktstabilität).

b. Nach dem Konzept der lokalisierten Ladung werden Fragmentierungen durch lokalisierte Ladung ausgelöst. Als Maß für die Ladungsverteilung in bifunktionellen Verbindungen $XABY^+$ wurden die Ionisationspotentiale der endständigen funktionellen Gruppen, $IP(X\cdot)$ und $IP(Y\cdot)$ eingeführt. Die allgemeine Beziehung, nach der Fragmentierungen in Molekülonen $XABY^+$ ablaufen, läßt sich in dem Ausdruck:

$$\frac{\sum Y_{ind}}{\sum X_{ind}} = \frac{u}{v} \left(\frac{IP(X\cdot)}{IP(Y\cdot)} \right)^x \quad (29)$$

zusammenfassen. $\sum Y_{ind}$ ist die Summe der Ionenintensitäten aus Y-induzierten, $\sum X_{ind}$ die Summe der Ionenintensitäten aus X-induzierten Fragmentierungen, u die Zahl der Zerfälle auf der Y-Seite, v die Zahl der Zerfälle auf der X-Seite des bifunktionellen Molekülonen $XABY^+$. Für die Zahl der in dieser Beziehung wirksamen Schwingungen muß ein geschätzter Wert eingeführt werden. In der Form:

$$\frac{\sum CO_2CH_3_{ind}}{\sum X_{ind}} = \frac{u}{v} \left(\frac{IP(CH_3X)}{IP(CH_3CO_2CH_3)} \right)^x \quad (30)$$

wurde Gl.(29) am Fragmentierungsverhalten ω -substituierter Alkansäure-methylester $X(CH_2)_nCO_2CH_3$ ($n = 3,5$, $X = Br, NO_2, Cl, CN, F$) überprüft.

3. Aus dem Versagen von Gl.(30) (Konzept der lokalisierten Ladung) bei den langen 6-substituierten Hexansäuremethylestern schließen wir, daß die prinzipielle Bedingung für die Anwendung der QET, der elektrischen Leitfähigkeit des Molekülions, nicht mehr hinreichend erfüllt ist. Bei den McLafferty-Umlagerungen in dieser Verbindungsreihe zeigt sich, daß bereits drei gesättigte C-Atome in einer Kette die elektrische Leitfähigkeit herabsetzen.

4. Die Intensitäten der aus der normalen McLafferty-Umlagerung gebildeten Ionen (m/e 74) nehmen für ω -substituierte Butan- und Hexansäure-methylester $X(CH_2)_nCO_2CH_3$ ($n = 3,5$) linear in der Reihe $Br > Cl > F > CN > NO_2$ mit steigenden Taft-Werten ab. Das diesen beiden Verbindungsreihen entgegengesetzte Verhalten der Pentansäurederivate $X(CH_2)_4CO_2CH_3$, $X = Br < Cl < F < CN$ wird mit einer Stabilisierung im Übergangszustand erklärt.

Die Intensitäten der aus der normalen und komplementären McLafferty-Umlagerung gebildeten Ionen, (m/e 74) und ($M-74$), nehmen bei den Butan- und Hexansäure-methylestern $X(CH_2)_nCO_2CH_3$ ($n = 3,5$) in der Reihe $X = CH_3O > C_2H_5O > i-C_3H_7O > tert.-C_4H_9O$ ab, die Pentansäurederivate verhalten sich wiederum entgegengesetzt, hier nehmen die Intensitäten der Ionen (m/e 74) und ($M-74$) in der Reihe $X = CH_3O < C_2H_5O < tert.-C_4H_9O$ zu.

ANHANG I.

Die Massenspektren der drei Verbindungsreihen $X(CH_2)_nCO_2CH_3$, $n = 3, 4, 5$, $X = \text{tert.-}C_4H_9O, i-C_3H_7O, C_2H_5O, CH_3O, J, Br, Cl, NO_2, CN, F, (C_6H_5, (CH_3)_2N)$.

I. Butansäurederivate.

1. 4-tert.-Butoxy-butansäure-methylester $\text{tert.-}C_4H_9O(CH_2)_3CO_2CH_3$.
(MG 174)

m/e \ eV	70 _A	50	30	20	18	16	15	13,6	12,6	70 _E
31	0,5	0,3	0,1	-	-	-	-	-	-	0,43
41	2,7	2,52	1,87	0,63	0,51	0,43	0,25	-	-	3,16
42	0,72	0,58	0,47	-	-	0,21	0,25	-	-	0,73
43	1,8	1,94	2,1	0,95	0,77	0,43	0,5	-	-	1,94
45	1,44	1,36	1,87	0,95	0,77	0,64	0,5	-	-	1,46
49	0,54	0,19	-	-	-	-	-	-	-	0,48
50	0,9	0,58	-	-	-	-	-	-	-	0,48
55	0,54	0,58	0,47	-	0,25	-	-	-	-	0,73
56	1,06	0,97	0,93	0,77	0,95	0,86	0,5	0,57	1,87	0,97
57	11,16	10,09	10,53	6,95	6,89	5,16	2,76	2,28	-	12,88
58	0,72	0,58	0,7	0,63	0,51	0,64	0,5	0,85	0,62	0,73
59	13,32	12,8	12,63	10,43	9,44	6,88	3,76	5,7	3,75	13,61
60	0,54	0,58	0,47	0,31	0,51	0,43	-	-	-	0,48
64	0,54	0,19	-	-	-	-	-	-	-	0,73
69	1,62	1,36	1,4	0,95	0,77	0,64	0,25	-	-	1,7
70	0,18	0,19	0,23	-	0,25	-	-	-	-	0,24
71	0,18	0,19	0,23	-	-	-	-	-	-	0,24
72	0,18	0,19	0,23	-	0,25	-	-	-	-	0,24
73	0,54	0,58	0,47	0,63	0,77	0,43	0,75	0,85	-	0,48
74	1,80	1,75	1,87	2,53	2,04	1,93	1,5	1,43	1,25	2,19
75	0,18	0,19	-	-	-	-	-	-	-	-
85	9,36	8,92	9,59	11,37	11,73	9,46	10,04	9,4	3,13	9,72
86	0,72	0,58	0,7	0,63	0,77	0,64	0,5	0,57	-	0,73
87	6,66	6,01	6,08	6,32	6,89	5,37	6,27	4,27	2,5	6,8
88	1,98	1,94	2,1	1,89	2,04	2,15	2,0	1,14	1,35	1,94
89	0,54	0,39	0,47	0,63	0,77	0,64	0,75	0,85	1,25	0,48
100	0,36	0,39	0,47	-	0,51	0,43	0,5	-	-	0,24
101	19,44	25,61	23,63	27,49	23,46	27,52	22,59	18,24	16,25	17,98
102	1,62	1,75	1,64	1,89	1,93	2,0	1,71	1,78	1,87	1,22
103	0,36	0,39	0,47	0,31	0,51	0,43	0,75	0,57	0,62	0,24
115	0,36	-	0,23	-	0,25	0,43	0,25	0,28	-	0,24
117	15,66	14,35	15,44	20,54	23,2	27,09	37,15	41,61	48,12	14,82
118	1,08	0,97	1,17	1,26	1,78	1,93	2,26	2,56	3,75	0,97

$\frac{m}{e} \backslash \text{ev}$	70 _A	50	30	20	18	16	15	13,6	12,6	70 _F
119	0,54	0,58	0,7	0,95	1,02	1,29	1,5	2,56	7,5	0,4
143	0,54	0,36	0,18	0,23	-	-	-	-	-	0,5
159	0,54	0,39	0,47	0,63	0,51	0,86	0,75	1,14	1,25	0,4
175	-	-	-	-	-	0,21	0,5	1,14	3,13	-

2. 4-Isopropoxy-butansäure-methylester, $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{CH}_3$.
(MG 160)

$\frac{m}{e} \backslash \text{ev}$	70 _A	50	30	20	18	16	15	13,6	12,6	70 _F
31	0,9	0,61	0,58	0,22	-	-	-	-	-	0,9
41	3,33	3,16	2,02	0,61	-	0,49	-	-	-	3,3
42	1,85	1,89	1,44	0,61	1,13	0,49	0,61	0,58	-	2,3
43	6,66	5,59	5,47	2,45	1,88	1,48	0,61	-	-	5,8
44	0,37	0,32	0,29	0,2	-	-	-	-	-	0,3
45	1,85	1,89	2,59	1,22	1,13	0,74	0,61	1,45	-	2,3
55	0,74	0,95	0,29	0,41	-	-	-	-	-	0,7
56	1,85	1,58	1,44	0,81	0,75	0,74	0,61	-	-	1,8
57	3,33	3,47	2,59	1,63	1,5	0,74	0,61	-	-	3,3
58	1,11	0,95	0,86	0,81	1,13	0,74	0,61	0,87	0,33	0,9
59	11,47	11,37	10,65	7,14	7,52	3,46	3,68	1,45	0,67	12,0
59	5,8	3,16	2,59	1,64	1,13	0,74	0,61	-	-	5,8
60	0,37	0,32	0,29	0,2	-	-	-	-	-	0,3
69	1,48	1,26	1,44	0,81	0,75	0,49	-	0,29	-	1,4
71	0,37	0,63	-	0,2	-	-	-	-	-	0,3
73	1,85	1,58	1,73	1,63	1,88	1,23	1,22	1,16	0,33	1,8
74	3,33	2,84	3,46	3,06	4,14	2,47	3,37	2,62	2,35	3,3
85	12,58	12,32	12,67	17,54	14,66	17,78	11,66	11,06	5,04	13,3
86	1,85	1,58	2,02	2,45	2,26	2,96	2,76	3,2	3,02	1,8
87	9,99	8,85	8,64	12,85	9,77	12,84	9,51	7,27	4,7	10,9
88	3,33	2,84	3,17	4,28	3,0	3,95	2,76	1,74	1,34	2,7
98	0,74	1,26	0,86	0,41	0,75	1,23	1,22	0,87	0,67	0,9
101	11,84	16,75	17,85	18,36	18,05	17,29	18,72	11,93	8,4	12,0
102	1,85	2,21	2,3	2,24	3,38	2,96	3,27	3,49	4,03	1,5
103	0,37	-	-	0,2	-	-	0,61	0,58	0,67	-
117	15,54	14,22	16,13	16,73	23,69	23,71	32,54	42,48	52,41	14,8
118	1,11	0,95	1,15	1,02	1,5	1,23	2,15	2,33	3,02	0,9
128	0,74	0,63	0,57	0,61	1,13	1,23	1,22	1,74	2,69	-
161	-	-	-	-	-	-	0,92	2,03	4,37	-

3. 4-Äthoxy-butansäure-methylester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{CH}_3$.
(MG 146)

$\frac{m}{e}$ \ eV	70_A	50	30	20	18	16	15	13,6	12,6	70_E
29	5,2	3,55	2,7	0,47	-	-	-	-	-	5,51
31	4,62	3,27	2,7	1,65	1,05	0,13	0,2	-	-	4,75
41	3,12	3,55	2,14	1,41	1,05	0,65	0,59	-	-	3,42
42	0,87	1,28	0,65	0,24	0,15	-	-	-	-	0,95
43	4,62	4,68	5,58	2,83	2,4	1,29	0,59	-	-	4,75
44	0,75	0,99	0,93	0,47	0,15	0,13	-	-	-	0,95
45	5,62	5,25	8,18	4,72	4,05	3,61	2,94	1,15	-	5,51
46	0,12	-	0,28	0,12	-	-	-	-	-	-
50	0,36	0,14	-	-	-	-	-	-	-	-
55	1,0	0,99	0,56	0,12	0,15	-	-	-	-	0,95
56	0,5	0,57	0,37	0,24	0,15	-	-	-	-	0,57
57	3,0	3,27	2,7	1,65	1,05	0,65	0,2	-	-	3,42
58	0,87	1,14	0,93	0,71	0,75	0,52	0,4	-	-	0,95
59	0,23	0,28	-	-	-	-	-	-	-	0,19
59	12,23	13,35	12,55	10,5	10,5	7,09	4,7	1,38	-	14,25
60	0,5	0,57	0,46	0,47	0,3	0,26	0,2	-	-	0,38
61	0,12	-	-	-	-	-	-	-	-	-
68	0,12	0,14	0,1	-	-	-	-	-	-	-
69	1,2	1,28	1,11	0,59	0,6	0,13	-	-	-	1,33
70	0,12	0,14	0,1	0,12	0,15	0,13	-	-	-	-
71	0,75	0,85	0,65	0,59	0,75	0,39	0,59	0,23	-	0,67
72	1,2	1,42	1,3	1,53	1,65	1,68	1,17	0,92	-	1,52
73	5,62	7,24	7,62	10,14	11,25	13,16	14,89	14,49	11,47	7,22
73	6,25	4,26	3,44	1,53	1,5	0,52	0,4	-	-	5,51
74	10,7	10,08	10,6	12,39	12,0	10,58	10,97	7,59	4,13	10,26
75	0,5	0,57	0,46	0,59	0,45	0,39	0,59	0,23	-	0,38
85	5,62	6,67	6,88	7,2	7,35	6,06	5,68	4,37	1,37	6,84
86	0,87	0,99	1,11	1,14	1,5	1,81	1,57	2,3	0,46	0,95
87	7,12	7,38	7,9	8,49	8,25	7,1	5,68	2,53	0,46	8,55
88	0,62	0,85	0,74	0,71	0,75	0,52	0,59	0,23	-	0,95
89	0,12	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-
99	0,12	0,14	-	-	-	0,13	-	-	-	-
100	0,24	0,14	0,28	0,35	0,39	0,4	0,23	0,15	-	0,19
101	3,75	4,26	3,44	3,42	2,55	3,55	1,96	2,76	4,13	3,42
102	3,0	3,27	3,53	4,84	4,5	7,61	7,64	9,66	10,09	3,23
103	0,12	0,14	0,28	0,35	0,3	0,39	0,4	0,69	-	0,19
114	0,5	0,43	0,74	0,94	1,2	1,29	1,96	1,84	2,75	0,76
115	3,62	4,4	4,46	5,07	5,4	5,93	5,88	5,52	4,13	4,75
116	0,36	0,28	0,37	0,35	0,45	0,52	0,4	0,46	0,46	0,19
117	9,73	11,93	11,53	15,34	17,7	19,99	24,3	30,82	34,42	11,21
118	0,62	0,85	0,84	1,18	1,2	1,42	1,96	2,3	1,83	0,76
119	0,12	-	0,1	0,12	0,15	0,3	0,2	0,23	0,46	-
147	0,24	0,28	0,46	0,71	0,9	1,93	3,14	8,74	22,03	0,19
148	-	-	-	-	-	0,13	0,12	1,15	1,83	-

4. 4-Methoxy-butansäure-methylester, $H_3CO(CH_2)_3CO_2CH_3$.

(MG 132)

$\frac{m}{e} \backslash \text{eV}$	70 _A	50	30	20	18	16	15	13,6	12,6	70 _E
31	0,7	0,57	0,38	0,3	-	-	-	-	-	0,6
41	3,27	3,19	2,08	0,59	-	0,33	-	-	-	3,4
42	0,85	0,76	0,56	-	-	-	-	-	-	0,9
43	4,97	3,95	4,91	2,97	2,21	2,0	1,54	2,2	-	4,1
44	0,43	0,3	0,38	-	-	-	-	-	-	0,2
45	22,01	16,33	17,38	10,99	8,84	7,68	5,94	-	-	19,0
46	0,57	0,57	0,38	-	-	-	-	-	-	0,6
55	0,99	0,91	0,56	0,3	-	-	-	-	-	0,9
56	0,43	0,3	0,19	-	-	-	-	-	-	0,2
57	0,71	0,57	0,75	0,3	-	-	-	-	-	0,6
58	2,27	2,58	2,46	2,37	2,65	2,34	1,76	1,1	-	2,3
59	22,01	22,49	21,73	28,21	32,71	38,74	37,18	41,73	49,8	22,3
59	3,12	2,89	2,08	1,19	0,88	-	-	-	-	2,3
60	0,71	0,76	0,94	1,19	0,88	1,67	1,32	1,83	1,67	0,9
69	5,96	6,23	5,1	5,05	3,53	3,00	1,76	0,73	8,3	5,8
70	0,43	0,3	0,38	0,3	-	0,33	-	-	-	0,4
71	1,85	1,82	1,51	1,48	0,88	0,67	0,44	-	-	1,8
72	1,28	1,37	1,32	1,48	2,21	2,0	2,2	2,94	-	1,2
73	0,28	0,3	0,19	0,3	-	-	-	-	-	0,2
74	12,21	11,4	10,77	14,55	15,91	15,03	12,76	13,21	-	11,4
75	0,43	0,57	0,56	0,59	0,44	1,0	0,44	0,36	-	0,4
85	0,14	1,06	1,13	1,19	1,33	1,33	0,88	1,47	0,66	1,1
87	0,99	1,06	0,94	1,19	0,88	0,67	1,1	0,66	-	1,1
88	0,14	0,3	0,19	-	-	-	0,22	-	-	-
99	0,28	0,3	0,38	0,3	-	-	0,22	-	-	0,2
100	2,84	2,89	3,02	4,45	4,42	3,34	6,6	6,97	8,3	2,8
101	13,63	13,22	13,04	15,74	15,91	11,69	16,06	13,58	9,63	13,6
102	2,41	2,74	2,27	3,27	3,53	3,67	4,18	5,14	6,97	2,5
103	0,14	0,15	0,19	-	-	-	0,22	0,36	-	-
117	1,85	2,13	1,89	2,67	3,09	3,67	4,4	4,4	5,31	1,8
132	0,14	0,15	0,19	0,3	0,44	0,67	0,22	0,73	1,33	0,3
133	-	-	-	-	-	-	-	0,36	4,31	-

5. 4-Jod-butansäure-methylester, $\text{J}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{CH}_3$:
(MG 228)

$\frac{m}{e} \backslash \text{eV}$	70 _A	50	30	20	18	16	15	13,6	12,6	70 _E
31	0,45	0,26	0,28	-	-	-	-	-	-	0,21
41	8,43	8,35	7,75	4,48	2,87	1,68	1,05	-	-	7,24
42	1,68	1,56	1,66	0,71	0,48	0,28	0,35	-	-	1,28
43	2,17	2,08	2,21	1,89	1,19	0,84	0,35	-	-	2,34
44	0,24	-	0,28	-	-	-	-	-	-	0,21
45	0,24	0,26	0,28	-	-	-	-	-	-	0,42
59	14,94	14,87	16,06	21,24	25,33	21,63	19,89	20,04	8,85	18,32

$\frac{m}{e} \text{ eV}$	70 _A	50	30	20	18	16	15	13,6	12,6	70 _E
60	0,48	0,78	0,83	0,71	0,95	0,84	0,7	0,78	0,49	0,64
69	1,44	1,56	1,66	1,65	1,43	1,4	1,74	0,78	0,49	1,06
74	3,13	3,91	4,15	4,48	4,3	3,65	3,49	2,36	0,98	3,83
101	20,96	22,44	22,44	28,08	30,83	38,21	45,37	55,02	72,32	18,96
102	1,44	1,56	1,11	1,65	1,67	2,53	2,79	3,54	5,41	1,06
127	1,44	2,08	1,11	0,71	0,24	-	-	-	-	2,34
128	1,93	1,56	1,66	1,65	1,67	2,25	1,39	2,36	1,97	1,7
141	1,93	1,83	1,38	0,24	-	-	-	-	-	1,49
142	1,44	1,83	2,21	1,89	2,15	2,53	2,44	3,14	2,95	2,98
154	0,96	1,04	0,83	0,47	0,24	-	-	-	-	0,85
155	4,34	4,17	3,88	2,12	1,19	-	-	-	-	4,05
169	6,99	7,57	6,92	5,43	4,54	3,09	1,74	-	-	6,81
170	0,48	0,26	0,28	0,24	-	-	-	-	-	0,21
197	21,69	18,79	19,39	18,17	16,73	15,73	13,61	5,89	1,47	18,53
198	1,2	1,04	1,11	1,18	1,19	1,12	1,05	0,78	0,49	1,06
228	0,24	0,26	0,28	0,24	0,24	0,28	0,35	0,39	0,49	0,21
229	-	0,26	0,28	0,24	0,24	0,28	0,35	0,39	0,49	0,21

6. 4-Brom-butansäure-methylester, $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{CH}_3$.

(MG 180/182)

$\frac{m}{e} \text{ eV}$	70 _A	50	30	20	18	16	15	13,6	12,6	70 _E
31	0,33	0,33	-	-	-	-	-	-	-	0,55
41	7,61	6,93	5,98	3,14	2,77	1,15	0,42	-	-	8,88
42	1,98	1,98	1,28	1,26	1,39	0,57	0,85	0,63	-	2,22
43	3,64	3,96	4,27	5,03	2,77	2,87	1,7	0,52	-	3,88
44	0,33	0,33	-	-	-	-	-	-	-	-
45	0,33	0,33	-	-	-	-	-	-	-	-
55	0,66	0,99	0,85	-	-	-	-	-	-	1,11
59	4,96	6,6	6,4	7,55	6,94	5,75	5,1	5,26	6,55	7,21
69	0,99	0,99	0,85	0,63	0,69	-	0,42	-	-	1,11
74	40,05	49,5	51,24	50,95	54,13	64,4	65,87	64,17	60,06	39,4
75	1,65	1,98	1,71	2,52	2,77	2,3	2,55	1,58	2,18	1,11
93	0,66	0,99	-	-	-	-	-	-	-	1,11
95	0,66	0,99	-	-	-	-	-	-	-	1,11
101	3,97	4,95	5,12	6,29	6,25	5,17	6,37	8,42	10,37	5,55
107	0,33	0,33	-	-	-	0,57	-	-	-	-
109	0,33	-	-	-	-	-	-	-	-	-
121	4,3	2,97	3,42	3,14	2,77	1,72	-	-	-	3,88
123	4,3	2,97	3,42	3,14	2,77	1,72	1,27	-	-	3,33
148	0,66	0,33	0,43	0,63	0,69	0,57	0,42	1,05	1,09	8,32
149	9,6	5,94	6,83	6,29	6,94	5,75	5,52	5,78	1,64	1,11
150	0,99	0,33	0,85	0,63	0,69	0,57	0,42	1,05	1,64	7,21
151	9,27	5,61	6,4	7,55	6,94	5,75	5,1	5,26	1,64	0,55

$\frac{m}{e} \backslash eV$	70 _A	50	30	20	18	16	15	13,6	12,6	70 _E
152	0,66	-	-	-	-	-	-	-	-	-
181	0,99	0,33	0,43	0,63	0,69	0,57	0,85	1,58	1,09	0,55
182	-	-	-	-	-	-	0,42	1,58	3,27	-
183	0,99	0,33	0,43	0,63	0,69	0,57	0,85	1,58	2,18	0,55
184	-	-	-	-	-	-	0,42	1,58	2,18	-

7. 4-Chlor-butansäure-methylester, $Cl(CH_2)_3CO_2CH_3$:
(MG 136/138)

$\frac{m}{e} \backslash eV$	70 _A	50	30	20	18	16	15	13,6	12,6	70 _E
31	0,58	0,32	-	-	-	-	-	-	-	0,3
41	4,95	4,77	3,8	2,49	1,98	0,85	-	-	-	4,1
42	0,87	1,27	0,95	0,42	0,49	0,43	-	-	-	1,0
43	4,65	5,09	4,44	4,16	3,46	2,13	2,06	-	0,68	4,1
44	0,29	0,32	0,32	-	-	-	-	-	-	0,3
45	0,58	0,95	0,32	-	-	-	-	-	-	0,3
49	0,58	-	-	-	-	-	-	-	-	1,0
51	0,29	-	-	-	-	-	-	-	-	0,3
55	0,87	0,95	0,95	0,42	-	-	-	-	-	1,0
59	5,82	5,72	5,07	4,57	4,95	4,69	4,54	6,07	17,81	5,5
69	0,87	0,64	0,63	0,42	0,49	0,43	-	-	-	0,3
74	38,99	37,84	40,57	46,17	48,01	48,25	47,9	46,7	28,77	38,6
75	1,45	1,59	1,58	2,08	1,98	1,71	2,06	2,33	2,74	1,3
76	0,29	0,32	0,32	0,42	0,49	0,43	0,41	-	-	0,3
77	4,95	5,09	5,07	4,16	3,96	2,56	1,65	-	-	4,4
78	0,29	0,32	0,32	-	-	-	-	-	-	0,2
79	1,75	1,59	1,58	1,25	1,48	1,28	0,41	-	-	1,3
101	3,2	3,82	3,49	3,33	3,46	4,27	5,78	10,27	8,9	3,7
104	0,29	0,32	0,32	0,42	0,49	0,43	0,41	0,46	-	0,3
105	19,79	20,35	20,6	19,79	19,3	21,35	20,65	13,07	3,42	22,0
106	1,16	1,27	1,27	1,25	0,99	1,28	0,82	0,46	-	1,0
107	6,98	6,68	6,97	6,65	6,93	6,83	6,19	3,74	0,68	6,9
108	0,29	0,32	0,32	0,42	-	-	0,41	-	-	0,3
137	0,58	0,64	0,63	1,25	1,48	2,56	4,54	11,21	19,18	0,35
139	-	-	-	-	-	-	1,24	3,74	8,22	-

8. 4-Nitro-butansäure-methylester, $O_2N(CH_2)_3CO_2CH_3$:
(MG 147)

$\frac{m}{e} \backslash eV$	70 _A	50	30	20	18	16	15	13,6	12,6	70 _E
31	0,92	0,5	0,22	-	-	-	-	-	-	0,85

$\frac{m}{e}$ \ eV	70 _A	50	30	20	18	16	15	13,6	12,6	70 _E
41	6,67	5,14	6,3	2,56	1,81	1,33	1,24	0,47	-	5,94
42	3,22	2,66	2,7	1,38	1,3	0,99	0,93	0,47	-	2,76
43	1,15	0,99	1,13	0,39	0,26	0,33	-	-	-	1,06
44	0,46	0,33	0,45	0,2	-	-	-	-	-	0,64
45	1,15	0,83	1,35	0,39	0,52	0,33	0,52	0,33	0,31	0,85
46	0,69	0,5	0,67	0,2	-	-	-	-	-	0,64
54	0,23	0,16	-	0,2	-	-	-	-	-	0,21
55	3,68	3,32	1,8	1,77	1,3	0,33	-	-	-	3,18
56	0,46	0,16	0,22	0,2	0,26	-	-	-	1,5	0,42
57	1,61	1,33	0,9	1,57	1,55	1,99	2,17	2,83	1,5	1,48
58	0,46	0,33	0,22	0,39	0,52	0,33	-	-	-	0,42
59	30,59	27,89	20,92	32,5	34,19	36,19	35,96	36,74	24,82	18,44
60	1,61	1,33	0,9	1,18	1,04	1,33	0,93	1,41	-	1,27
61	0,46	0,33	0,22	0,39	0,26	0,33	-	0,47	-	0,42
68	0,92	0,99	0,45	0,79	0,78	1,33	0,93	1,41	3,0	0,85
69	4,14	3,65	2,03	3,15	2,59	2,99	1,55	1,41	1,5	3,82
70	0,46	0,33	0,22	0,39	0,26	0,33	0,31	-	0,75	0,42
71	0,46	0,33	0,22	0,39	0,26	0,33	0,31	0,47	1,5	0,42
72	0,23	0,16	0,22	0,2	0,26	0,33	0,31	0,47	-	0,21
73	1,4	1,16	0,67	0,98	0,78	0,33	0,31	-	-	1,06
74	0,23	0,33	0,22	0,2	-	0,33	-	-	-	0,21
74	0,23	-	-	-	-	-	-	-	-	0,21
85	2,53	2,16	2,7	2,36	3,11	2,99	3,1	3,77	3,76	2,12
86	0,69	0,5	0,45	0,39	0,52	0,33	0,31	0,94	0,75	0,42
87	1,15	0,83	1,35	1,18	1,04	1,33	1,24	1,41	0,75	0,85
88	3,45	2,99	4,05	2,96	2,59	2,66	1,86	0,94	1,5	3,39
89	0,69	0,5	0,67	0,59	0,7	0,33	0,62	0,94	-	0,64
99	0,92	1,16	1,13	1,18	1,04	1,33	1,55	1,41	1,5	1,06
100	3,22	4,15	3,83	3,15	3,63	3,98	4,96	6,12	4,51	4,03
101	2,07	2,82	2,47	2,36	2,59	2,99	4,34	8,0	24,26	2,76
115	1,84	2,66	3,6	2,76	2,85	2,66	3,1	3,3	2,26	2,97
116	20,7	26,89	35,1	29,94	30,56	27,89	29,14	18,37	8,27	33,71
117	1,38	1,33	1,8	1,57	1,55	1,66	1,55	0,94	1,5	1,7
130	1,15	0,99	1,13	1,18	1,3	1,66	1,55	3,3	4,51	1,06
148	-	-	-	0,2	0,26	0,66	0,93	2,36	6,77	-

9. 4-Cyano-butansäure-methylester, $\text{CN}(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{CH}_3$.

(MG 127)

$\frac{m}{e}$ \ eV	70 _A	50	30	20	18	16	15	13,6	12,6	70 _E
31	0,54	0,28	-	-	-	-	-	-	-	0,59
40	0,54	0,56	0,35	-	-	-	-	-	-	0,59
41	11,61	6,39	8,3	3,05	3,11	0,55	0,65	-	-	7,1
42	2,16	1,11	1,04	0,51	0,69	0,83	0,65	0,49	-	1,48
43	3,51	1,39	3,46	3,05	2,77	1,11	0,65	-	-	2,66

$\frac{m}{e} \backslash eV$	70 _A	50	30	20	18	16	15	13,6	12,6	70 _E
52	0,54	0,56	-	-	-	-	-	-	-	0,5
54	1,62	1,39	1,73	1,02	1,04	1,11	0,65	0,49	-	1,7
55	7,02	5,84	7,61	8,46	8,65	6,93	8,83	3,46	-	7,6
56	0,27	0,28	0,35	0,51	0,35	0,28	0,33	0,49	-	0,2
59	4,86	4,17	4,84	4,06	3,46	3,6	1,31	0,74	-	5,0
66	0,54	0,83	0,69	-	-	-	-	-	-	0,5
67	1,08	1,11	1,04	1,52	1,38	1,66	1,64	1,48	-	1,1
68	10,26	8,34	9,34	9,14	7,27	6,09	3,59	0,99	-	10,3
69	1,35	1,11	1,38	2,03	2,08	2,22	1,96	2,72	-	1,1
74	7,02	5,56	7,27	8,64	8,99	11,63	10,14	20,25	-	8,8
87	0,81	0,56	1,38	1,02	1,38	0,83	1,96	1,24	-	1,1
95	4,05	2,78	4,84	5,59	6,23	6,93	8,17	11,11	-	4,1
96	33,21	21,68	35,29	36,57	35,64	35,46	34,66	22,72	-	33,7
97	2,43	1,67	2,77	3,05	3,11	3,05	3,27	3,21	-	2,6
98	0,27	-	-	-	0,69	0,83	0,65	0,74	-	0,2
99	1,08	0,83	1,38	2,03	2,42	2,22	2,62	3,46	-	1,1
100	0,54	0,28	0,35	0,5	0,69	0,83	0,65	1,73	-	0,2
101	0,29	0,28	-	-	-	-	-	-	-	0,2
112	4,86	32,52	5,53	7,62	8,65	10,8	12,43	14,82	-	5,0
113	0,27	0,28	0,35	-	0,35	1,11	1,31	1,48	-	-
128	0,27	0,28	0,35	0,5	0,35	0,55	0,65	2,86	-	0,2
129	0,27	0,28	0,35	0,5	0,35	0,55	0,65	1,48	-	0,2

10. 4-Fluor-butansäure-methylester, $F(CH_2)_3CO_2CH_3$
(MG 120)

$\frac{m}{e} \backslash eV$	70 _A	50	30	20	18	16	15	13,6	12,6	70 _E
31	0,83	0,51	0,22	0,2	0,21	-	-	-	-	0,6
41	3,17	5,13	3,15	2,4	2,1	1,26	1,02	-	-	3,6
42	1,84	2,73	1,8	2,2	2,94	2,94	2,72	3,99	3,37	2,4
43	3,84	6,33	4,72	4,0	3,36	2,94	2,04	-	-	4,0
44	0,33	0,51	0,45	0,2	0,21	-	-	-	-	0,3
45	0,83	1,37	1,13	0,2	0,21	-	-	-	-	0,6
46	0,17	0,17	-	-	-	-	-	-	-	-
47	0,33	0,34	0,22	-	-	-	-	-	-	0,3
55	1,67	1,54	1,35	0,8	0,63	0,21	-	-	-	1,54
56	0,33	0,51	0,67	0,6	0,84	0,42	1,02	-	-	0,92
57	0,5	0,51	0,22	0,2	0,21	0,21	-	-	-	0,3
58	0,67	0,68	0,67	0,8	0,84	0,84	1,02	0,66	-	0,6
59	8,01	9,06	7,56	7,8	6,72	4,41	3,74	0,66	-	8,6
60	10,85	9,4	10,35	9,2	8,82	8,61	7,82	3,99	2,24	3,69
61	13,53	11,97	13,5	11,4	9,87	6,09	3,4	-	-	13,2
62	0,5	0,51	0,45	0,4	0,42	0,21	-	-	-	0,6
69	0,5	0,34	0,45	0,6	0,42	0,42	0,34	-	-	0,3
71	0,17	0,17	0,22	0,2	0,21	-	-	-	-	-

m/e \ eV	70 _A	50	30	20	18	16	15	13,6	12,6	70 _E
72	0,17	0,17	0,22	0,4	0,42	0,42	0,34	1,33	1,12	-
73	0,33	0,17	0,22	0,2	0,21	0,21	-	-	-	-
74	19,87	18,12	22,5	24,0	26,67	31,08	31,28	29,2	17,97	20,0
75	0,67	0,85	0,9	1,0	0,84	1,05	1,02	1,33	1,12	0,92
85	0,33	0,17	0,45	0,4	0,42	0,42	-	-	-	0,61
86	0,83	0,85	0,9	1,2	1,26	2,1	2,72	3,33	4,49	2,46
87	0,83	0,85	0,67	1,0	1,05	1,47	2,38	6,66	10,11	0,92
88	0,33	0,17	0,22	0,4	0,42	0,21	0,34	-	-	-
89	26,38	24,62	23,85	26,6	26,46	27,72	27,54	17,98	5,62	31,38
90	2,0	1,03	1,13	1,4	1,68	1,47	1,7	-	-	1,54
100	0,33	0,51	0,45	0,6	0,21	0,63	1,02	2,0	1,12	0,3
101	-	-	-	-	-	-	-	-	10,11	-
121	0,67	0,85	0,9	1,6	2,31	3,78	5,78	23,31	38,2	0,61
122	-	-	-	-	-	-	0,68	0,66	2,24	-

II. Pentansäurederivate.

1. 5-tert.-Butoxy-pentansäure-methylester, tert.-C₄H₉O(CH₂)₄CO₂CH₃. (MG 188)

m/e \ eV	70 _A	50	30	20	18	16	15	13,6	12,6	70 _E
31	0,16	-	-	-	-	-	-	-	-	0,16
41	2,47	2,23	1,26	0,32	0,3	-	-	-	-	3,04
42	0,49	0,32	0,25	0,32	-	0,34	-	-	-	0,64
43	1,16	1,27	0,5	0,64	-	0,34	-	-	-	1,28
44	0,16	-	-	-	-	-	-	-	-	0,32
45	1,32	1,27	0,99	-	0,3	0,34	-	-	-	1,28
53	0,33	0,32	-	-	-	-	-	-	-	0,32
54	0,33	0,32	0,25	-	-	0,34	-	-	-	0,16
55	5,77	5,72	4,45	2,27	2,1	1,04	0,89	0,35	-	5,44
56	1,65	1,59	1,26	0,97	0,9	1,02	1,18	1,04	1,5	1,92
57	10,06	9,06	8,65	5,53	4,2	3,73	2,37	1,04	0,4	9,28
58	0,49	0,48	0,5	0,32	0,3	0,34	0,59	0,35	-	0,64
59	1,65	3,18	2,22	0,97	0,9	0,68	0,59	0,35	0,3	2,4
71	1,65	1,59	1,26	0,97	0,9	0,68	0,59	-	-	2,08
72	0,33	0,32	0,5	0,32	-	0,34	-	-	0,3	0,32
73	6,6	6,36	6,67	5,53	4,2	2,71	1,48	0,35	0,3	6,56
74	2,8	2,7	3,21	2,93	2,7	2,03	1,18	0,35	0,3	2,72
75	0,16	0,16	0,35	-	-	-	-	-	-	-
82	0,33	0,32	0,5	0,32	0,6	0,34	0,29	0,35	0,3	0,48
83	6,1	6,2	7,66	7,47	6,0	6,1	4,14	1,39	0,3	6,56
84	0,66	0,48	0,74	0,64	0,6	0,68	0,59	0,69	0,3	0,64

$\frac{m}{e} \backslash \text{eV}$	70 _A	50	30	20	18	16	15	13,6	12,6	70 _E
85	0,16	0,16	-	-	-	-	-	-	-	-
86	0,16	0,16	-	-	-	-	-	-	-	0,16
87	0,49	0,48	0,5	0,64	0,3	0,68	0,59	0,35	0,3	0,64
88	0,16	0,16	-	-	-	-	-	-	-	0,16
99	6,43	7,95	7,41	9,1	10,8	8,47	9,18	9,74	6,6	8,8
100	0,83	0,79	0,74	1,2	1,02	0,59	1,74	0,9	-	1,28
101	6,1	7,0	6,18	6,18	6,83	7,8	4,07	5,33	4,18	7,2
102	1,65	1,91	1,98	2,75	2,4	2,37	2,07	2,09	1,2	1,92
103	0,66	0,64	0,74	0,97	0,9	0,68	0,89	1,04	0,6	0,64
113	0,33	0,32	0,25	0,32	0,3	0,34	0,29	0,35	-	0,32
114	1,32	1,27	1,26	1,63	1,8	2,03	2,37	3,13	2,7	1,12
115	23,59	22,58	24,45	27,95	28,8	33,22	34,04	30,28	28,5	19,8
116	1,82	1,91	2,22	1,95	2,1	2,71	2,37	2,44	2,1	1,44
117	0,16	0,16	0,25	0,32	-	0,34	0,29	-	0,3	0,16
131	9,74	8,9	11,11	14,95	16,2	19,66	23,98	30,62	36,0	8,8
132	0,83	0,79	1,24	1,3	1,5	2,03	2,37	2,44	3,0	0,8
133	0,33	0,32	0,25	0,65	0,6	1,02	1,48	2,44	5,1	0,16
173	0,33	0,32	0,25	0,32	0,3	0,34	0,29	0,35	0,6	0,33
189	-	-	-	-	-	-	-	1,04	3,3	-

2. 5-Äthoxy-pentansäure-methylester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{CH}_3$:
(MG 160)

$\frac{m}{e} \backslash \text{eV}$	70 _A	50	30	20	18	16	15	13,6	12,6	70 _T
31	5,6	4,9	4,9	2,83	1,27	1,1	0,36	-	-	-
41	1,97	2,1	1,65	1,05	0,78	0,7	0,36	0,23	0,13	-
42	0,61	0,58	0,38	0,21	0,29	0,2	0,15	-	-	-
43	1,72	1,87	1,4	0,73	0,59	0,4	0,36	0,23	0,13	-
44	0,37	0,47	0,38	0,21	0,19	0,2	-	0,13	0,1	-
45	4,3	4,8	4,32	2,94	1,27	1,9	1,31	0,75	0,13	-
53	0,12	0,12	0,13	-	-	-	-	-	-	-
54	0,37	0,58	0,76	0,63	0,59	0,8	0,58	0,23	-	-
55	4,79	3,51	4,19	1,89	1,76	1,1	0,8	0,23	0,13	-
56	0,61	0,47	0,51	0,42	0,39	0,3	0,29	0,23	0,26	-
57	1,72	1,17	1,4	0,63	0,39	0,3	0,15	0,11	-	-
58	0,86	0,7	1,02	0,73	0,87	0,8	0,66	0,75	0,13	-
59	11,68	9,18	12,57	10,5	10,29	8,7	6,28	3,33	0,9	-
60	0,49	0,35	0,51	0,53	0,68	0,7	0,58	0,75	0,39	-
69	0,12	0,12	0,13	-	-	-	-	-	-	-
70	0,12	0,12	0,13	0,1	-	0,1	-	-	-	-
71	3,44	3,39	3,17	2,62	2,16	1,8	1,31	0,75	0,13	-
72	3,69	3,86	3,94	4,3	4,7	4,7	4,96	5,17	4,52	-
73	3,69	3,51	3,3	2,73	2,16	2,0	1,75	1,26	0,39	-
74	1,47	1,52	1,4	1,15	0,98	0,7	0,44	0,23	0,13	-

m/e \ eV	70 _A	50	30	20	18	16	15	13,6	12,6	70 _E
75	0,49	0,47	0,51	0,53	0,49	0,3	0,22	0,23	0,13	-
81	0,12	0,12	0,13	-	0,1	-	-	-	-	-
82	1,23	1,17	1,27	1,47	1,67	1,5	1,5	1,38	0,77	-
83	3,07	3,27	3,17	2,83	2,45	2,3	1,53	0,8	0,39	-
84	1,72	1,75	1,65	1,99	2,35	2,7	2,55	2,76	2,58	-
85	1,23	1,52	1,4	1,26	1,37	1,0	0,87	0,75	0,39	-
86	0,37	0,35	0,25	0,32	0,29	0,4	0,36	0,75	0,39	-
87	5,66	5,85	6,22	6,72	7,25	7,1	7,66	6,9	4,52	-
88	0,61	0,58	0,76	0,74	0,68	0,5	0,51	0,75	0,13	-
89	0,12	0,12	0,13	0,21	0,1	0,2	0,22	0,23	0,52	-
96	0,37	0,12	0,13	-	0,1	-	-	-	-	-
99	9,1	9,95	9,65	13,44	11,47	10,8	11,46	10,23	7,87	-
100	0,47	0,7	0,76	1,05	0,68	0,8	0,8	0,8	0,65	-
101	4,06	4,2	3,68	5,56	4,6	3,8	4,67	3,22	1,55	-
102	0,37	0,35	0,38	0,53	0,49	0,4	0,55	0,46	0,39	-
103	0,25	0,23	0,25	0,32	0,29	0,3	0,44	0,75	0,9	-
104	0,12	0,23	0,13	0,12	0,29	0,3	0,29	0,35	0,39	-
113	0,74	0,82	0,76	1,05	0,98	1,0	0,87	0,8	0,26	-
114	3,81	4,33	4,06	4,2	5,39	5,7	6,06	7,7	8,38	-
115	3,81	4,2	4,19	3,67	4,12	3,9	4,45	5,29	7,1	-
116	4,43	4,9	4,83	5,04	6,17	7,2	8,39	8,85	10,45	-
117	0,37	0,35	0,38	0,42	0,49	0,7	0,8	0,69	1,16	-
127	0,12	0,12	0,13	0,1	0,19	0,2	0,1	0,11	-	-
128	0,37	0,35	0,15	0,42	0,59	0,6	0,58	1,04	1,03	-
129	5,66	5,62	5,33	4,83	4,49	5,8	5,11	4,37	2,19	-
130	0,49	0,58	0,51	0,53	0,69	0,5	0,58	0,69	0,39	-
131	7,5	8,54	7,49	9,66	10,98	12,7	14,6	19,32	20,77	-
132	0,61	0,58	0,64	0,74	0,78	1,0	1,09	1,38	1,55	-
133	-	-	-	-	0,1	0,1	0,22	0,11	0,26	-
135	-	-	-	-	-	-	0,15	0,35	0,65	-
142	-	-	-	-	0,1	-	0,15	0,11	0,13	-
143	-	-	-	-	-	-	0,15	0,11	0,26	-
145	0,37	0,23	0,25	0,32	0,29	0,3	0,44	0,46	0,65	-
147	-	0,12	-	-	0,1	0,2	0,36	0,8	1,94	-
159	-	0,12	0,13	0,1	0,1	0,2	0,22	0,35	0,9	-
161	0,12	0,12	0,25	0,32	0,39	1,0	1,75	3,68	9,42	-
162	-	-	-	-	-	-	0,15	0,23	0,77	-
163	-	-	-	-	-	-	0,15	0,23	0,65	-

3. 5-Methoxy-pentansäure-methylester, $\text{H}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{CH}_3$.

(MG 146)

m/e \ eV	70 _A	50	30	20	18	16	15	13,6	12,6	70 _E
31	0,61	0,59	0,79	0,22	0,14	-	-	-	-	0,54
41	1,47	1,55	1,11	0,34	0,29	-	-	-	-	1,61

$\frac{m}{e} \backslash \text{eV}$	70_A	50	30	20	18	16	15	13,6	12,6	70_E
42	0,61	0,59	0,47	0,34	0,43	0,36	0,17	-	-	0,54
43	1,35	1,31	0,79	0,56	0,43	0,55	0,17	-	-	1,53
44	0,24	0,24	0,16	-	-	0,18	0,17	0,35	-	0,18
45	15,95	17,02	13,43	9,41	7,06	4,91	3,84	1,06	0,25	16,83
46	0,49	0,36	0,47	0,22	0,14	-	0,17	-	-	0,36
53	0,37	0,24	-	-	-	-	-	-	-	0,36
54	1,23	1,31	1,11	1,12	1,15	1,09	1,0	1,06	0,5	1,07
55	4,29	4,64	3,95	2,58	1,87	1,64	1,17	0,53	0,25	4,65
56	0,49	0,59	0,47	0,34	0,43	0,46	0,33	0,35	0,5	0,36
57	0,98	1,07	0,79	0,68	0,58	0,36	0,33	0,17	0,25	0,89
58	4,42	4,76	4,74	4,7	4,75	4,55	4,17	2,99	1,23	4,29
59	3,07	3,33	2,69	2,35	2,16	1,82	1,84	0,88	0,74	2,68
60	0,12	0,12	0,16	0,22	0,29	0,18	0,17	-	-	0,18
61	0,12	-	-	0,11	-	-	0,17	-	-	-
69	0,12	0,12	0,16	0,11	0,14	-	-	-	-	0,18
70	0,12	0,24	0,16	0,22	0,29	-	0,17	-	0,25	0,18
71	7,36	7,26	7,27	5,49	4,46	3,64	2,0	0,88	0,25	7,16
72	1,59	1,67	1,9	1,9	1,73	1,82	1,84	1,23	0,5	1,79
73	2,33	1,9	2,37	2,13	1,87	1,66	1,34	0,7	0,5	2,15
74	0,49	0,59	0,63	0,56	0,43	0,55	0,5	0,35	-	0,54
81	0,12	0,24	0,16	0,11	0,14	-	-	-	-	0,36
82	1,96	2,02	2,05	2,46	2,88	3,09	3,0	3,17	1,97	1,97
83	2,21	2,38	2,84	2,69	3,02	2,73	2,5	1,76	0,74	2,15
84	2,08	2,14	2,53	3,14	3,6	4,0	4,68	5,46	5,17	2,33
85	0,37	0,36	0,47	0,34	0,29	0,36	0,5	0,35	0,5	0,36
86	1,1	1,2	1,42	1,57	1,73	1,64	1,5	2,46	1,23	1,07
87	4,05	3,93	4,42	4,48	4,89	4,91	4,51	3,69	2,7	3,58
88	0,98	0,95	1,11	1,12	1,15	0,91	0,84	0,53	0,5	0,89
99	5,52	5,12	5,37	9,63	5,76	6,37	6,51	6,51	5,17	7,69
100	0,37	0,36	0,32	0,78	0,43	0,36	0,5	0,35	0,25	0,54
101	0,98	0,95	0,95	1,57	1,15	1,09	1,5	0,88	0,5	1,25
113	1,35	1,43	1,74	1,9	2,02	1,82	1,67	1,41	1,23	1,43
114	12,88	11,66	13,75	15,34	19,4	21,11	22,88	28,16	34,19	11,99
115	10,43	9,52	10,9	10,3	12,53	12,38	11,69	11,09	9,35	9,13
116	2,21	2,26	2,53	2,69	3,17	3,64	4,01	5,1	4,92	1,97
117	0,25	0,24	0,16	0,22	0,29	0,36	0,33	0,3	0,25	0,18
131	4,9	5,0	5,53	5,94	6,9	8,92	9,18	11,97	14,51	4,65
132	0,37	0,36	0,47	0,45	0,58	0,55	0,84	0,7	0,74	0,36
145	0,12	0,12	0,16	0,22	0,29	0,36	0,47	0,97	1,23	-
146	0,37	0,24	0,16	0,22	0,29	0,36	0,33	0,35	0,25	-
147	0,12	0,12	0,16	0,34	0,58	0,91	1,67	3,0	8,36	0,18

4. 5-Brom-pentansäure-methylester, $\text{Br}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{CH}_3$.

(MG 194/196)

$\frac{m}{e}$ \ eV	70 _A	50	30	20	18	16	15	13,6	12,6	70 _E
31	0,12	0,1	-	-	-	-	-	-	-	0,15
41	1,58	1,75	1,32	0,28	0,18	-	-	-	-	2,06
42	0,39	0,41	0,44	0,28	-	-	-	-	-	0,82
43	0,53	0,54	0,44	0,28	0,18	-	-	-	-	0,41
45	0,39	0,41	0,55	-	-	-	-	-	-	0,41
51	0,13	-	-	-	-	-	-	-	-	-
53	0,39	0,41	0,22	-	-	-	-	-	-	0,82
54	0,24	0,41	0,22	-	0,18	-	-	-	-	0,41
55	8,98	9,32	8,14	6,14	5,36	3,26	1,79	1,43	2,21	14,04
56	0,53	0,67	0,44	0,28	0,37	0,21	0,67	-	0,88	1,24
57	0,39	0,54	0,44	0,28	0,37	0,21	0,67	-	-	1,24
59	3,3	3,24	2,86	1,67	2,04	1,26	0,67	0,29	-	5,37
60	0,13	0,13	-	-	-	-	-	-	-	-
71	0,26	0,27	0,22	-	-	-	-	-	-	-
72	0,26	0,13	0,22	-	0,18	-	0,22	-	0,44	-
73	6,6	6,48	7,04	7,25	7,22	7,35	6,72	4,86	2,65	6,19
74	0,39	0,4	0,44	0,28	0,37	0,42	0,22	-	0,44	0,41
80	0,13	-	-	-	-	-	-	-	-	-
81	0,13	-	-	-	-	-	-	-	-	-
82	0,26	0,13	0,22	-	0,37	0,42	0,67	0,86	0,44	-
83	5,54	5,67	6,82	8,37	9,44	10,71	13,22	13,44	11,49	5,37
84	0,39	0,27	0,44	0,56	0,55	0,84	0,67	1,14	0,44	-
87	18,22	15,79	18,7	20,37	20,9	22,47	23,97	19,16	14,14	14,87
88	1,58	1,48	1,54	1,67	1,66	1,89	1,79	1,43	0,88	1,24
89	0,13	0,13	-	-	-	-	0,22	-	-	-
93	0,13	0,13	-	-	-	-	-	-	-	-
94	0,13	0,13	-	-	0,18	0,21	0,22	-	-	-
95	0,13	0,13	-	-	-	-	-	-	-	-
96	0,13	0,13	-	-	0,18	0,21	-	0,29	-	-
101	0,53	0,54	0,66	-	0,93	0,63	1,12	0,86	2,21	0,41
106	0,13	0,13	-	-	-	-	-	-	-	-
107	0,66	0,54	0,44	0,28	-	-	-	-	-	0,41
109	0,66	0,67	0,44	0,28	-	-	-	-	-	-
114	0,26	0,4	0,44	0,56	0,55	0,63	1,12	2,0	4,86	0,41
115	15,31	22,0	20,9	23,44	22,75	21,0	20,61	26,31	26,96	18,58
116	1,32	1,62	1,54	1,95	1,85	1,26	1,12	1,72	2,65	1,65
135	3,96	3,64	3,96	3,91	2,77	2,31	0,67	0,57	-	3,3
136	0,26	0,27	-	0,28	-	-	-	0,29	0,88	-
137	3,56	3,51	3,52	3,35	2,77	2,31	0,67	0,57	0,44	3,3
138	0,13	0,13	-	-	-	-	-	-	-	-
162	0,53	0,4	0,44	0,56	0,55	0,63	0,45	0,57	0,44	0,41
163	7,13	5,8	5,28	5,55	5,46	4,26	3,43	0,88	-	4,96
164	0,79	0,67	0,66	0,84	0,74	0,63	0,87	0,86	0,88	0,41
165	6,6	5,54	5,5	5,3	5,74	5,46	3,14	0,88	-	4,54
166	0,53	0,54	0,44	0,56	0,55	0,63	0,45	0,57	0,88	0,41
167	0,39	0,27	0,22	0,28	0,18	0,42	0,45	0,57	-	0,41
168	0,26	0,23	0,22	0,28	0,18	0,42	0,45	0,57	0,44	-
194	1,85	1,22	1,1	0,84	0,93	1,05	2,02	2,86	5,75	1,24
196	1,85	1,22	1,1	0,84	1,11	1,05	1,79	2,86	4,86	1,24

5. 5-Chlor-pentansäure-methylester, $\text{Cl}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{CH}_3$:
(MG 150/152)

m/e \ eV	70 _A	50	30	20	18	16	15	13,6	12,6	70 _E
31	0,37	0,42	0,21	-	-	-	-	-	-	0,34
41	1,89	2,12	1,38	0,75	0,36	-	-	-	-	1,88
42	0,72	0,95	0,53	0,6	0,48	-	-	-	-	1,2
43	1,35	1,59	1,38	0,9	0,24	-	-	-	-	1,54
44	0,27	0,21	0,32	0,2	-	-	-	-	-	0,34
45	0,27	0,42	0,21	-	-	-	-	-	-	0,34
49	0,36	0,42	0,1	-	0,24	-	-	-	-	0,51
50	0,27	0,32	0,1	-	-	-	-	-	-	0,17
51	0,45	0,42	0,1	-	-	-	-	-	-	0,34
52	0,18	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
53	0,9	1,1	0,42	-	-	-	-	-	-	0,86
54	1,8	2,01	2,01	2,7	1,8	2,7	-	-	-	1,54
55	14,76	15,05	14,84	8,7	4,2	-	-	-	-	13,6
56	0,9	0,95	0,95	1,05	1,35	-	-	-	-	1,03
57	0,99	0,95	0,95	1,05	1,05	0,67	-	-	-	0,86
58	0,1	0,21	0,1	-	0,24	-	-	-	-	-
59	6,3	6,25	5,51	3,6	3,12	-	-	-	-	6,16
60	0,27	0,32	0,21	0,3	-	-	-	-	-	0,17
61	0,18	0,1	0,1	-	-	-	-	-	-	-
62	0,27	0,42	0,21	-	-	-	-	-	-	0,34
63	0,9	0,95	0,64	0,3	-	-	-	-	-	0,86
64	0,18	0,21	0,1	-	-	-	-	-	-	-
65	0,27	0,32	0,1	-	-	0,67	-	-	-	0,17
69	0,18	0,21	0,21	0,15	0,12	-	-	-	-	-
71	0,36	0,32	0,21	0,15	0,12	-	-	-	-	0,17
72	1,98	2,01	1,91	2,25	2,88	5,07	2,82	-	-	2,05
73	3,51	2,54	3,18	3,6	3,72	0,34	-	-	-	3,42
74	4,32	4,13	4,88	5,25	5,04	2,7	2,84	-	-	3,93
75	0,27	0,21	0,1	0,25	0,12	-	-	-	-	0,17
77	0,72	0,74	0,53	0,15	-	-	-	-	-	0,5
81	0,1	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-
82	3,15	3,07	3,39	3,6	5,16	4,39	-	-	-	3,25
83	2,97	3,18	3,07	3,0	4,32	1,69	2,82	-	-	3,08
84	0,18	0,21	0,21	-	0,36	-	-	-	-	-
85	0,1	-	-	0,15	-	-	-	-	-	-
86	0,1	-	0,1	-	-	-	-	-	-	-
87	5,22	8,06	9,43	11,1	11,16	15,21	11,28	-	-	8,55
88	1,26	1,17	1,17	1,95	1,8	3,38	2,82	-	-	1,2
89	0,16	0,1	0,1	-	0,36	-	-	-	-	0,17
90	0,18	0,21	0,21	0,15	0,24	0,67	-	-	-	0,17
91	3,87	4,03	4,56	0,9	2,64	1,35	-	-	-	3,93
92	0,27	0,32	0,21	0,3	0,48	-	-	-	-	0,17
93	1,17	1,27	1,59	1,5	1,35	1,01	9,87	-	-	1,37
99	0,27	0,32	0,45	0,6	0,48	1,01	-	-	-	0,34
101	1,62	1,27	1,38	2,4	2,16	5,4	4,23	-	-	1,54

m/e \ eV	70 _A	50	30	20	18	16	15	13,6	12,6	70 _E
105	1,17	1,06	0,74	1,2	1,44	1,69	-	-	-	1,7
106	0,1	0,1	0,1	0,3	0,12	0,67	-	-	-	0,17
113	0,27	0,1	0,1	0,45	0,24	0,67	-	-	-	0,17
114	5,58	5,3	5,72	8,4	8,64	13,52	7,05	-	-	6,1
115	11,7	10,81	12,4	13,8	13,8	19,27	23,97	-	-	11,97
116	0,81	0,74	0,95	1,2	0,24	-	-	-	-	0,86
118	0,27	0,2	0,21	0,45	0,6	-	2,82	-	-	0,34
119	8,46	7,84	7,74	9,75	9,0	6,08	8,46	-	-	8,21
120	0,54	0,53	0,53	0,6	0,73	-	-	-	-	0,5
121	2,88	2,65	2,65	3,3	3,48	3,38	4,23	-	-	2,74
122	0,18	0,21	0,1	0,15	0,24	0,67	-	-	-	0,17
135	0,1	-	-	-	0,36	-	-	-	-	-
136	0,63	0,74	0,53	1,35	2,16	6,76	9,87	-	-	0,86
137	0,1	-	-	0,3	0,24	-	-	-	-	-
150	0,18	0,1	0,15	0,36	0,67	7,05	-	-	-	0,86
151	0,1	-	-	-	0,24	-	-	-	-	-

6. 5-Nitro-pentansäure-methylester, $O_2N(CH_2)_4CO_2CH_3$:
(MG 161)

m/e \ eV	70 _A	50	30	20	18	16	15	13,6	12,6	70 _E
31	1,6	1,05	1,1	0,4	0,42	0,44	0,37	-	-	1,67
41	3,58	4,18	1,8	1,85	1,45	1,1	0,56	-	-	3,52
42	1,57	1,57	1,16	0,74	0,83	0,44	0,37	-	-	1,6
43	1,46	1,75	1,29	1,11	1,04	0,88	0,74	0,62	-	1,28
44	0,67	0,54	0,51	0,18	0,21	-	-	-	-	0,8
45	0,78	0,95	0,65	0,37	0,42	-	0,37	-	-	0,8
46	0,16	0,13	0,13	0,18	-	-	-	-	-	0,18
53	0,78	0,67	0,51	0,18	0,21	-	-	-	-	0,48
54	1,1	0,95	1,03	0,92	0,62	0,44	0,56	0,62	0,73	0,64
55	16,57	12,42	16,13	13,87	12,27	8,36	7,63	3,72	2,16	14,08
56	2,13	1,62	2,19	2,59	2,29	2,2	3,16	3,72	3,6	1,92
57	2,01	1,48	2,19	2,22	2,49	2,42	2,05	2,17	0,72	1,76
58	0,22	0,13	0,26	0,18	0,21	-	0,37	-	-	0,16
59	8,8	6,07	8,25	6,29	4,99	3,3	2,6	1,86	-	8,8
60	0,8	0,54	0,65	0,55	0,42	0,22	0,18	-	-	0,8
61	0,45	0,27	0,38	0,55	0,62	0,44	0,56	0,31	-	0,48
68	0,33	0,27	0,38	0,55	0,42	0,22	0,18	-	-	0,48
69	0,33	0,27	0,26	0,37	0,42	0,22	0,37	-	0,72	0,32
70	0,56	0,67	0,65	0,74	0,62	0,88	0,93	0,93	0,72	0,48
71	2,69	3,1	2,84	3,15	3,33	3,96	4,09	4,96	3,6	2,88
72	0,56	0,67	0,65	0,74	0,83	0,88	0,74	0,62	0,72	0,64
73	9,92	10,93	10,45	11,28	12,06	11,66	11,35	10,54	5,04	9,92
74	1,0	1,21	0,9	1,11	1,04	1,1	1,12	1,24	0,72	1,12

$\frac{m/e}{eV}$	70 _A	50	30	20	18	16	15	13,6	12,6	70 _E
81	0,33	0,54	0,38	0,37	0,62	0,88	0,74	0,62	1,44	0,48
82	0,56	0,81	0,77	0,92	0,83	0,88	1,12	1,24	1,44	0,48
83	7,28	8,1	7,35	9,06	9,15	10,34	11,72	15,81	9,36	7,68
84	0,56	0,67	0,65	0,74	0,83	1,1	0,93	1,55	1,44	0,48
85	0,22	0,4	0,38	0,37	0,21	0,22	0,18	0,62	1,44	0,32
86	0,11	0,27	0,26	0,18	-	0,22	0,18	-	1,44	0,16
87	0,56	0,67	0,65	0,74	0,62	0,66	0,56	0,62	-	0,48
88	0,16	0,27	0,26	0,18	0,21	0,22	0,18	-	-	0,16
89	0,11	0,13	0,13	-	0,21	0,22	0,18	-	0,72	-
95	0,11	0,13	-	-	0,21	0,22	0,18	-	-	0,16
96	0,45	0,54	0,65	0,74	0,83	0,66	0,74	0,31	-	0,96
97	0,11	0,13	0,13	-	0,21	0,22	0,18	0,31	2,16	0,16
98	0,11	0,13	0,13	0,18	0,21	0,22	0,18	0,62	1,44	0,16
99	0,45	0,4	0,51	0,74	0,62	0,66	0,74	0,62	1,44	0,48
100	1,34	1,35	1,29	1,48	1,25	2,42	2,42	2,79	4,32	1,12
101	0,48	0,67	0,65	0,92	0,83	1,32	1,86	3,41	12,24	0,48
102	3,52	3,51	4,51	4,81	4,16	4,62	2,98	1,55	1,44	3,52
103	0,33	0,27	0,38	0,37	0,42	0,22	0,18	0,31	-	0,32
112	0,22	0,27	0,26	0,37	0,42	0,22	0,56	0,62	0,72	0,32
113	0,45	0,4	0,51	0,55	0,62	0,66	0,93	1,55	1,44	0,48
114	1,12	1,21	1,16	1,29	1,25	1,54	1,49	1,86	2,16	1,12
115	4,8	5,4	4,51	4,99	5,61	6,16	6,51	9,61	12,24	4,8
116	1,0	0,95	0,9	0,92	1,04	1,1	1,12	0,62	0,72	1,12
129	0,56	0,54	0,65	0,55	0,83	0,88	0,93	0,93	1,44	0,48
130	18,88	19,44	17,54	19,97	21,34	20,83	14,88	12,6	5,76	18,88
131	1,12	1,21	1,29	1,29	1,25	1,54	1,3	1,24	2,16	1,12
132	0,11	0,13	0,13	0,18	-	0,22	0,37	-	-	0,16
143	-	0,13	-	-	-	0,22	0,18	0,62	1,44	-
144	-	0,13	0,13	-	0,21	0,44	0,56	1,24	2,16	-
162	-	-	0,13	0,18	0,21	0,44	0,93	2,48	4,32	-

7. 5-Cyano-pentansäure-methylester, $CN(CH_2)_4CO_2CH_3$:

(MG 141)

$\frac{m/e}{eV}$	70 _A	50	30	20	18	16	15	13,6	12,6	70 _E
26	0,15	0,16	-	-	-	-	-	-	-	0,15
31	0,3	0,16	0,15	-	-	-	-	-	-	0,15
40	0,3	0,16	-	-	-	-	-	-	-	0,15
41	2,43	2,7	1,96	0,82	0,56	0,24	-	-	-	0,41
42	0,76	0,95	0,6	0,33	-	0,24	-	-	-	2,48
43	2,58	3,02	2,72	2,28	1,95	1,18	0,88	-	1,78	0,83
44	0,15	0,16	0,15	-	-	-	-	-	-	2,76
45	0,15	0,16	0,15	-	-	-	-	-	-	0,15
51	0,15	-	-	-	-	-	-	-	-	0,28
52	0,15	0,16	-	-	-	-	-	-	-	0,28

$\frac{m}{e} \backslash \text{eV}$	70 _A	50	30	20	18	16	15	13,6	12,6	70 _E
53	0,61	0,79	0,6	-	-	-	-	-	-	0,97
54	1,83	2,23	2,26	1,14	0,56	0,47	0,29	-	-	2,62
55	7,6	8,59	7,85	4,07	1,95	1,18	0,88	-	1,78	8,97
56	0,46	0,48	0,45	0,16	-	-	-	-	-	0,55
57	0,3	0,32	0,3	0,16	-	0,24	-	-	-	0,28
59	6,54	7,16	6,79	7,33	4,73	6,87	4,96	2,63	1,87	6,35
60	0,15	0,16	0,3	0,16	-	-	0,29	-	-	0,14
66	0,15	0,16	-	-	-	-	-	-	-	0,14
67	0,15	0,16	0,15	0,16	-	-	-	-	-	0,28
68	3,04	3,5	3,32	3,26	2,78	2,13	2,04	1,05	-	3,31
69	0,76	0,79	0,75	0,82	0,83	0,71	0,58	-	-	0,83
74	19,61	19,56	20,23	25,26	27,24	28,67	28,32	26,3	14,29	18,35
75	0,76	0,79	0,75	0,98	1,11	1,18	1,46	1,05	-	0,83
76	0,15	-	0,15	-	-	-	0,29	-	-	-
80	0,46	0,48	0,45	0,33	0,28	-	-	-	-	0,55
81	2,13	2,23	2,26	2,45	2,5	2,61	2,34	-	-	2,1
82	13,53	13,04	13,89	13,53	13,34	9,24	7,3	2,1	1,78	13,52
83	1,22	1,27	1,21	1,3	1,39	1,18	1,17	2,63	3,57	1,38
87	0,61	0,48	0,6	0,49	0,56	-	0,29	1,05	-	0,69
88	0,3	0,16	0,3	0,16	-	0,24	-	-	-	0,28
96	0,15	0,16	0,15	-	-	-	-	-	-	-
101	1,82	2,07	2,42	1,79	1,95	2,37	3,2	3,68	-	1,66
108	0,3	0,16	0,15	0,16	0,28	-	-	-	-	0,28
109	3,34	2,86	3,17	3,42	4,73	5,45	5,84	9,47	10,72	3,45
110	24,17	21,78	23,7	25,1	27,8	27,25	28,03	21,57	16,07	22,36
111	1,98	1,75	1,96	2,12	2,5	2,37	2,04	2,1	-	1,79
112	0,15	0,16	0,15	0,16	-	0,24	0,29	-	-	0,14
113	0,15	0,16	0,15	0,16	0,28	0,24	0,29	-	-	0,14
114	0,15	0,16	-	0,16	0,28	0,24	0,29	-	-	0,14
115	0,15	-	-	-	-	0,24	0,29	-	-	-
140	0,15	-	-	-	-	-	-	-	-	-
141	0,16	-	-	-	-	-	-	-	-	0,14
142	0,46	0,64	0,75	1,47	1,95	4,5	7,3	23,67	42,86	0,41
143	0,15	0,16	0,15	0,33	0,28	0,47	0,88	2,63	5,36	0,14

8. 5-Fluor-pentansäure-methylester, $\text{F}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{CH}_3$:

(MG 134)

$\frac{m}{e} \backslash \text{eV}$	70 _A	50	30	20	18	16	15	13,6	12,6	70 _E
31	0,12	0,16	-	-	-	-	-	-	-	-
33	0,24	0,16	-	-	-	-	-	-	-	0,26
41	2,76	2,72	2,75	0,92	0,7	-	9,3	-	-	2,38
42	1,92	2,4	1,32	1,07	0,23	-	-	-	-	1,32
43	3,0	3,36	3,3	1,22	1,4	0,75	-	-	-	3,17
44	0,24	0,48	0,18	-	-	-	-	-	-	0,26

$\frac{m}{e} \backslash \text{eV}$	70 _A	50	30	20	18	16	15	13,6	12,6	70 _E
45	0,48	0,48	0,3	-	-	-	-	-	-	0,26
46	0,84	0,48	0,48	-	-	-	-	-	-	0,79
47	3,0	3,04	1,92	0,3	-	-	-	-	-	3,43
48	0,12	-	0,12	-	-	-	-	-	-	0,24
51	0,24	0,32	-	-	-	-	-	-	-	0,26
53	1,08	0,96	0,42	-	-	-	-	-	-	1,06
54	2,52	3,04	3,05	3,21	4,43	3,78	-	-	-	3,17
55	14,4	12,48	10,5	10,25	5,13	5,3	-	-	-	13,46
56	1,56	2,08	1,92	1,53	1,4	2,27	-	-	-	1,32
57	1,2	0,32	0,66	0,92	0,23	0,75	-	-	-	0,79
58	0,24	0,32	0,6	0,15	-	-	-	-	-	-
59	8,4	8,32	6,18	5,05	3,96	0,75	-	-	-	7,92
60	0,24	0,32	0,24	0,15	0,47	0,75	-	-	-	0,26
61	0,48	0,32	0,6	0,3	-	-	-	-	-	0,26
63	0,24	0,16	0,18	-	-	-	-	-	-	-
68	0,12	0,16	0,18	-	-	-	-	-	-	-
69	0,12	0,16	0,18	0,3	-	-	-	-	-	-
70	0,12	0,32	0,6	0,3	-	-	-	-	-	-
71	0,96	1,12	1,62	0,46	-	-	-	-	-	1,32
72	2,64	3,04	2,75	3,67	4,43	2,27	-	-	-	3,43
73	0,6	0,64	0,72	0,15	0,23	2,27	-	-	-	0,26
74	7,56	7,2	7,2	7,34	9,09	8,33	13,95	-	-	7,66
75	4,56	5,44	5,34	4,59	3,96	-	-	-	-	5,54
76	0,24	-	0,3	-	-	-	-	-	-	-
81	0,12	-	0,18	-	-	-	-	-	-	-
82	3,6	3,04	4,92	5,81	5,36	14,38	11,63	-	-	3,96
83	1,8	2,72	2,88	1,99	2,56	2,27	-	-	-	2,37
84	0,12	0,32	0,24	-	0,47	-	-	-	-	-
87	6,6	6,4	5,34	7,96	3,49	5,3	11,63	-	-	6,86
88	0,72	0,8	1,44	1,38	1,16	-	-	-	-	0,97
92	0,12	0,16	0,42	-	-	-	-	-	-	0,26
99	0,6	0,48	0,9	1,07	2,33	-	4,65	-	-	0,53
100	0,6	0,64	0,48	0,3	4,66	-	4,65	-	-	-
101	0,6	1,12	1,68	2,6	2,33	-	-	-	-	0,79
103	15,6	12,96	10,5	24,78	25,16	18,17	9,3	-	-	16,63
104	0,96	0,8	0,9	1,84	2,33	4,54	9,3	-	-	1,06
105	0,12	0,32	0,3	0,3	1,16	-	-	-	-	-
113	0,6	0,48	0,48	0,76	1,16	-	-	-	-	0,53
114	5,64	7,68	6,6	7,65	11,18	20,44	16,27	-	-	6,34
115	0,7	0,48	0,78	0,76	1,16	3,78	-	-	-	0,78
134	0,36	0,32	0,3	0,3	0,47	1,51	9,3	-	-	0,26
135	0,12	-	0,18	-	-	0,75	-	-	-	-

9. 5-Phenyl-pentansäure-methylester, $\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{CH}_3$.
(MG 192)

$\frac{m}{e}$ \ eV	70 _A	50	30	20	18	16	15	13,6	12,6	70 _E
31	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
41	0,47	0,48	0,2	-	-	-	-	-	-	0,54
42	0,16	-	-	-	-	-	-	-	-	0,13
43	0,78	0,65	0,6	-	-	-	-	-	-	0,95
50	0,16	-	-	-	-	-	-	-	-	0,13
51	0,47	0,32	-	-	-	-	-	-	-	0,54
52	0,16	-	-	-	-	-	-	-	-	0,27
53	0,16	-	-	-	-	-	-	-	-	0,27
55	0,47	0,48	0,4	-	-	-	-	-	-	0,54
57	0,47	0,48	0,4	-	-	-	-	-	-	-
59	1,28	1,29	1,4	-	-	-	-	-	-	1,77
63	0,47	0,32	-	-	-	-	-	-	-	0,41
64	0,16	-	-	-	-	-	-	-	-	-
65	2,02	2,27	0,6	-	-	-	-	-	-	2,31
74	4,82	5,02	5,4	5,68	3,9	1,39	1,9	-	-	5,17
75	0,31	0,48	0,4	0,71	-	-	-	-	-	0,54
77	1,42	1,62	0,4	-	-	-	-	-	-	1,63
78	0,93	0,97	0,6	-	-	-	-	-	-	1,09
79	1,09	0,81	0,6	-	-	-	-	-	-	0,95
87	1,71	1,78	1,8	1,42	0,71	-	-	-	-	1,63
88	0,62	0,48	0,4	0,71	-	-	-	-	-	0,41
89	0,47	0,48	-	-	-	-	-	-	-	0,27
90	0,16	0,16	-	-	-	-	-	-	-	0,13
91	12,07	13,77	11,2	3,55	1,42	-	-	5,88	-	13,19
92	1,87	1,94	1,8	0,71	0,17	-	-	-	-	2,17
93	0,16	0,16	-	-	-	-	-	-	-	0,13
101	0,78	0,97	1,0	1,42	1,06	-	-	-	-	0,82
103	0,31	1,13	0,6	-	-	-	-	-	-	0,27
104	1,24	5,67	7,4	5,68	4,97	2,04	1,9	-	-	6,8
105	7,31	4,7	5,4	2,84	1,77	1,39	-	-	-	4,89
106	5,75	0,48	0,6	-	0,35	-	-	-	-	0,54
115	1,14	1,46	0,6	-	-	-	-	-	-	1,22
116	0,47	0,48	0,4	-	-	-	-	-	-	0,54
117	4,82	5,35	4,6	2,13	1,06	-	-	-	-	4,76
118	4,35	4,37	4,8	4,79	3,55	2,08	0,95	-	-	4,35
119	2,84	3,4	3,8	4,26	4,61	1,39	1,9	-	-	2,99
120	0,31	0,32	0,4	-	0,35	-	-	-	-	0,27
127	0,16	0,16	-	-	-	-	-	-	-	0,13
128	0,47	0,32	0,2	-	0,35	-	-	-	-	0,27
129	0,78	0,97	1,0	0,71	1,06	-	-	-	-	0,95
130	0,31	0,16	0,2	-	0,71	-	-	-	-	0,27
131	0,62	0,65	0,8	0,71	0,35	-	-	-	-	0,68
132	4,04	4,05	4,8	6,39	6,74	4,16	0,95	2,94	-	3,67
133	0,71	0,81	0,8	1,42	1,06	-	0,95	-	-	0,68
142	1,09	1,13	1,2	1,42	1,77	1,39	0,95	-	-	1,22
143	0,47	0,48	0,6	0,71	0,71	-	-	-	-	0,41
145	0,78	0,16	0,2	-	-	-	-	-	-	0,27
151	-	-	-	-	-	-	0,7	5,2	15,79	-
159	0,16	0,16	-	-	-	-	-	-	-	0,13

$\frac{m}{e} \backslash \text{eV}$	70 _A	50	30	20	18	16	15	13,6	12,6	70 _E
160	14,93	16,85	19,0	34,08	39,76	52,05	55,22	55,86	52,63	15,37
161	5,54	6,48	7,0	9,23	8,87	9,02	7,62	5,88	21,05	5,85
162	0,62	0,65	0,8	0,71	1,06	-	-	-	-	0,68
192	3,89	4,05	4,4	9,23	11,36	20,12	24,75	20,58	10,53	3,54
193	0,47	0,48	0,6	1,42	1,77	3,47	2,86	5,88	-	0,54

10. 5-Dimethylamino-pentansäure-methylester, $(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{CH}_3$:
(MG 159)

$\frac{m}{e} \backslash \text{eV}$	70 _A	50	30	20	18	16	15	13,6	12,6	70 _E
31	0,35	-	-	-	-	-	-	-	-	-
41	0,7	1,04	0,77	1,06	-	-	-	-	-	-
42	2,76	3,13	1,16	-	-	-	-	-	-	-
43	1,04	1,04	0,77	-	-	-	-	-	-	-
44	2,07	2,08	2,32	1,06	0,42	1,0	-	-	-	-
45	1,04	1,56	1,54	1,06	1,27	1,0	-	-	-	-
55	1,04	1,56	0,77	-	0,42	-	-	-	-	-
56	1,38	1,56	0,77	1,06	0,42	1,0	0,45	-	-	-
57	1,73	1,56	1,16	1,06	0,42	-	-	3,33	15,0	-
58	57,27	56,79	58,67	60,65	48,5	61,0	30,77	11,11	20,0	-
59	2,42	2,6	1,93	3,19	2,55	3,0	1,87	-	-	-
70	1,04	0,52	0,38	-	0,42	-	-	-	-	-
71	0,7	0,52	0,38	-	-	-	-	-	-	-
72	0,35	0,7	-	-	-	-	-	-	-	-
73	0,35	0,52	0,38	-	-	-	-	-	-	-
82	0,35	-	0,38	-	0,85	-	-	-	-	-
83	0,35	-	0,38	-	0,42	2,0	-	-	-	-
84	5,18	5,21	5,79	-	1,27	1,0	-	-	-	-
85	0,7	0,52	0,77	-	0,42	-	-	-	-	-
100	0,35	0,52	0,77	-	0,42	-	-	-	-	-
112	0,35	-	-	-	-	1,0	-	-	-	-
113	1,04	1,04	0,38	1,06	2,97	7,0	4,01	3,33	-	-
115	0,7	0,52	0,38	-	-	2,0	-	-	-	-
128	7,94	7,82	8,1	9,58	7,23	3,0	1,34	-	-	-
129	0,7	0,52	0,77	1,06	0,58	-	-	-	-	-
142	0,35	0,52	0,38	-	-	2,0	4,64	-	-	-
143	0,35	0,52	0,38	-	0,85	2,0	2,23	-	-	-
144	0,35	0,52	0,38	-	-	2,0	-	2,22	-	-
157	0,35	0,52	0,38	-	1,7	4,0	5,35	12,21	-	-
158	0,35	0,52	0,38	-	0,85	1,0	2,23	-	-	-
159	6,9	6,77	7,22	18,09	23,8	-	41,48	49,99	60,0	-
160	0,7	1,04	0,77	2,13	1,7	-	2,23	17,78	5,0	-

III. Hexansäurederivate.

1. 6-tert.-Butoxy-hexansäure-methylester, tert.-C₄H₉O(CH₂)₅CO₂CH₃:
(MG 202)

m/e eV	70 _A	50	30	20	18	16	15	13,6	12,6	70 _E
31	0,39	0,4	0,13	0,16	0,17	0,15	0,18	-	-	0,35
41	2,88	2,41	1,97	0,64	0,17	0,15	-	-	0,22	2,94
42	0,65	0,67	0,77	0,48	0,17	0,3	0,18	0,16	0,22	0,86
43	0,92	0,8	0,64	0,16	0,17	-	-	-	-	0,86
45	0,65	0,4	0,64	0,16	-	-	-	-	-	0,35
53	0,13	0,13	-	-	-	-	-	-	-	0,17
54	0,13	0,13	-	-	-	-	-	-	-	0,17
55	1,96	2,01	1,41	0,64	0,5	0,3	0,18	0,32	0,22	2,08
56	0,92	0,94	0,89	0,64	0,67	0,61	0,71	0,81	1,12	0,86
57	10,08	9,65	8,83	5,95	4,37	3,37	2,12	0,81	0,22	10,03
58	0,52	0,53	0,83	0,16	0,17	0,15	-	-	-	0,52
59	2,09	2,28	1,41	0,8	0,67	0,3	0,18	-	-	2,25
64	0,52	0,27	-	-	-	-	-	-	-	0,52
67	0,65	0,67	0,64	0,64	0,5	0,3	0,18	-	-	0,69
68	0,39	0,53	0,51	0,48	0,5	0,46	0,36	0,32	0,22	0,52
69	8,38	8,31	7,55	7,47	3,86	2,75	1,24	0,32	-	8,3
70	0,65	0,67	0,64	0,48	0,34	0,46	0,36	0,32	0,22	0,52
71	0,13	0,13	-	-	-	-	-	-	-	-
73	0,52	0,53	0,51	0,32	0,17	0,15	-	-	-	0,52
74	1,44	1,34	1,28	1,13	0,84	0,92	0,53	0,32	-	1,04
78	0,13	0,13	-	-	-	-	-	-	-	-
83	0,13	0,13	-	-	-	-	-	-	-	-
84	0,26	0,27	0,26	0,32	0,34	0,46	0,53	0,16	0,22	0,35
85	0,39	0,4	0,38	0,32	0,17	0,3	0,18	-	-	0,52
86	0,13	0,13	0,13	-	-	0,15	-	0,16	-	-
87	3,93	3,48	3,71	3,54	4,37	2,9	3,36	1,46	0,22	3,63
88	0,26	0,27	0,26	0,16	0,17	0,15	0,18	-	-	0,17
95	0,26	0,4	0,51	0,48	0,5	0,3	0,36	0,16	-	0,35
96	0,13	0,13	0,26	0,16	0,34	0,15	0,36	0,32	0,22	0,17
97	11,66	15,27	16,13	16,74	16,13	10,10	12,74	6,96	2,02	11,42
98	0,92	1,07	1,15	1,13	1,34	0,76	0,88	0,48	-	0,86
99	0,13	0,13	0,14	0,16	0,17	0,15	0,18	0,16	-	0,17
100	0,13	0,13	0,13	0,16	0,17	-	-	0,16	-	0,17
101	0,13	0,13	0,13	0,16	0,17	-	-	0,16	-	0,17
113	7,07	6,73	7,29	9,02	9,57	10,4	10,79	10,85	8,73	6,92
114	1,18	1,07	1,15	1,5	1,17	1,53	1,59	1,94	1,34	1,12
115	5,37	5,09	5,63	5,63	6,05	6,27	5,31	5,02	2,91	5,71
116	3,14	2,68	3,07	3,86	4,03	4,28	4,07	4,21	2,46	4,67
117	0,92	0,67	0,89	0,96	1,0	1,22	0,88	0,81	0,67	0,69
128	0,52	0,4	0,51	0,48	0,67	0,61	0,71	0,81	0,89	0,52
129	17,68	17,15	18,17	21,73	22,17	25,85	26,19	25,43	25,08	17,13
130	1,44	1,47	1,54	1,77	1,85	1,99	2,12	2,27	2,02	1,38
131	0,13	0,13	0,13	0,16	0,17	0,15	0,18	0,32	-	-

$\frac{m}{e}$ \ eV	70_A	50	30	20	18	16	15	13,6	12,6	70_E
145	7,2	7,23	7,68	9,66	11,42	14,53	16,46	23,16	31,13	7,09
146	1,31	1,07	1,28	1,61	1,68	2,45	2,48	3,56	4,48	1,21
147	0,52	0,4	0,51	0,48	0,67	1,07	1,06	2,27	5,82	0,35
188	0,65	0,53	0,64	0,8	0,84	1,07	1,24	1,13	2,02	0,69
203	-	-	-	-	-	0,15	0,18	0,81	2,42	-
204	-	-	-	-	-	0,15	0,18	0,16	0,45	-

2. 6-Isopropoxy-hexansäure-methylester, $i-C_3H_7O(CH_2)_5CO_2CH_3$:

(MG 188)

$\frac{m}{e}$ \ eV	70_A	50	30	20	18	16	15	13,6	12,6	70_E
31	0,3	0,4	0,26	-	-	-	-	-	-	0,29
41	2,3	2,4	1,13	0,36	0,13	0,14	-	-	-	2,65
42	1,0	0,9	0,52	0,24	0,26	0,14	0,32	0,39	0,28	0,98
43	5,2	5,3	4,44	2,4	1,96	1,13	0,63	0,39	0,28	4,9
44	0,3	0,3	0,26	-	0,13	-	0,16	-	0,28	0,29
45	1,6	1,5	1,22	0,84	0,65	0,42	0,32	-	-	1,47
53	0,1	0,1	-	-	-	-	-	-	-	0,2
54	0,1	0,1	-	-	-	-	-	-	-	0,1
55	2,5	2,7	1,83	0,6	0,92	0,71	0,47	-	0,28	2,35
56	0,3	0,3	0,17	0,12	-	0,14	-	-	-	0,29
57	0,7	0,6	0,43	0,24	0,13	0,14	0,16	-	-	0,59
58	0,3	0,4	0,35	0,24	0,26	0,42	0,47	0,39	0,28	0,39
59	1,4	1,4	1,04	0,72	0,78	0,71	0,79	0,78	0,56	1,47
67	1,4	1,6	1,3	1,2	0,92	0,85	0,63	0,19	-	1,47
68	1,0	0,9	1,04	0,96	1,18	0,99	0,95	0,78	0,56	0,88
69	8,2	8,7	7,65	5,64	4,45	2,69	1,43	0,19	-	8,72
70	0,6	0,6	0,52	0,36	0,39	0,28	0,16	0,19	-	0,59
71	0,6	0,5	0,35	0,12	0,13	0,14	-	-	-	0,49
72	0,2	0,3	0,26	0,24	0,13	0,28	0,32	0,39	0,56	0,2
73	3,7	4,0	4,0	3,84	3,67	3,69	3,02	2,34	0,84	3,53
74	1,8	1,5	1,74	1,44	1,31	0,99	0,95	0,39	-	1,74
75	0,4	0,4	0,43	0,48	0,39	0,42	0,47	0,19	-	0,39
83	0,2	0,2	0,17	0,12	-	-	-	-	-	0,2
84	0,2	0,2	0,26	0,24	0,26	0,42	0,32	0,39	-	0,29
85	0,8	0,8	0,69	0,72	0,65	0,42	0,47	0,19	-	0,88
86	0,3	0,4	0,43	0,48	0,52	0,56	0,47	0,78	0,84	0,39
87	6,8	6,7	7,22	6,96	6,42	5,39	4,45	2,73	1,66	6,96
88	0,6	0,6	0,61	0,48	0,52	0,28	0,32	0,19	-	0,59
89	0,2	0,3	0,17	0,24	0,13	0,28	0,32	0,39	-	0,2
90	0,1	-	0,1	-	-	0,14	-	0,19	-	-
95	0,5	0,5	0,52	0,6	0,52	0,71	0,63	0,19	-	0,49
96	0,4	0,2	0,35	0,36	0,39	0,42	0,47	0,39	0,56	0,29
97	8,4	8,4	9,13	8,88	8,25	7,52	6,68	3,31	0,56	8,33
98	0,9	0,8	0,87	0,96	0,92	0,85	0,79	0,58	0,28	0,88

$\frac{m}{e} \backslash \text{eV}$	70 _A	50	30	20	18	16	15	13,6	12,6	70 _E
99	0,2	0,2	0,17	0,12	0,26	0,28	0,16	0,19	-	0,2
100	0,2	0,2	0,26	0,24	0,26	0,28	0,16	-	-	0,2
101	0,5	0,7	0,87	1,08	1,18	1,56	1,11	2,14	1,38	0,59
113	13,1	13,1	14,53	17,64	18,34	19,88	20,15	20,47	13,85	13,13
114	1,5	1,4	1,74	1,92	2,08	2,27	2,22	2,14	1,66	1,47
115	6,4	6,1	6,61	6,84	7,07	6,81	6,68	5,07	2,49	6,37
116	1,5	1,6	1,74	2,04	2,09	2,13	1,9	1,56	1,11	1,57
117	0,4	0,4	0,43	0,48	0,52	0,42	0,32	0,39	-	0,39
127	0,1	0,1	0,17	0,12	0,13	0,14	0,16	0,39	1,11	0,1
128	1,0	1,0	0,96	1,2	1,31	1,28	1,59	1,95	2,77	0,78
129	9,4	9,2	10,0	10,8	11,92	11,78	12,72	12,48	12,19	9,31
130	2,4	2,5	2,78	3,12	3,54	4,4	4,61	5,46	7,29	2,55
131	0,3	0,3	0,26	0,36	0,39	0,42	0,63	0,58	0,84	0,2
145	8,0	8,2	8,44	10,92	12,18	14,34	17,33	24,37	31,3	8,23
146	0,8	0,7	0,78	0,96	1,18	1,28	1,59	1,95	2,77	0,69
147	0,1	0,2	0,17	0,24	0,26	0,28	0,32	0,39	0,84	0,1
188	0,1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
189	0,2	0,3	0,35	0,6	0,65	0,99	1,43	3,31	10,25	0,2

3. 6-Äthoxy-hexansäure-methylester, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}(\text{CH}_2)_5\text{CO}_2\text{CH}_3$
(MG 174)

$\frac{m}{e} \backslash \text{eV}$	70 _A	50	30	20	18	16	15	13,6	12,6	70 _E
31	3,8	5,8	4,59	4,7	1,35	0,56	0,33	-	-	6,34
41	3,34	3,35	2,29	1,09	0,9	0,46	0,33	0,12	0,15	3,78
42	0,67	0,67	0,4	0,22	0,11	0,1	0,22	-	0,15	0,67
43	1,33	1,2	1,08	0,54	0,34	0,28	0,11	0,12	0,15	1,22
44	0,5	0,4	0,27	0,11	0,11	0,1	-	0,12	-	0,4
45	1,84	2,14	2,16	1,31	1,13	0,84	0,67	0,59	0,59	2,03
53	0,16	0,13	-	-	-	-	-	-	-	0,13
54	0,16	0,13	-	0,11	-	0,1	-	-	-	0,13
55	2,84	2,28	1,89	1,31	0,9	0,56	0,33	0,13	0,15	2,79
56	0,33	0,27	0,13	0,22	0,11	0,1	-	-	-	0,27
57	0,83	0,94	0,54	0,33	0,22	0,18	0,11	0,12	0,15	0,81
58	0,33	0,4	0,27	0,22	0,22	0,1	-	-	-	0,4
59	12,02	11,79	12,82	10,9	9,72	7,72	5,99	2,38	0,3	12,69
60	0,5	0,53	0,54	0,43	0,45	0,37	0,44	0,24	0,15	0,4
61	0,16	0,13	0,13	0,11	-	-	-	-	-	-
67	2,34	2,41	2,03	1,85	1,35	0,84	0,67	0,47	0,15	2,16
68	2,5	2,68	2,7	2,94	2,71	2,79	2,77	1,9	1,33	2,56
69	4,67	4,96	4,59	2,83	2,03	1,3	0,89	0,36	0,44	4,86
70	0,33	0,4	0,4	0,22	0,22	0,22	0,1	0,11	0,12	0,54
71	0,33	0,4	0,4	0,22	0,22	0,28	0,11	0,12	-	0,4
72	1,0	0,94	1,2	1,09	1,13	1,3	1,66	2,38	2,66	0,81

m/e \ eV	70 _A	50	30	20	18	16	15	13,6	12,6	70 _E
73	1,33	1,33	1,61	1,42	1,24	1,21	1,22	1,07	1,04	1,22
74	3,67	3,88	4,45	4,03	3,61	2,51	2,0	0,95	0,74	3,92
75	0,5	0,53	0,67	0,65	0,68	0,65	0,55	0,47	-	0,67
79	0,5	0,53	0,4	0,22	0,22	-	-	-	-	0,54
81	0,33	0,27	0,27	0,22	0,34	0,28	0,33	-	-	0,27
83	0,33	0,27	0,4	0,33	0,34	0,1	0,33	0,36	0,15	0,4
84	0,33	0,27	0,4	0,33	0,32	0,28	0,22	0,24	0,15	0,27
85	2,34	2,54	2,56	2,29	2,26	1,95	1,66	0,95	0,59	2,16
86	0,16	0,13	0,13	0,22	0,11	0,18	0,11	0,12	-	0,13
87	6,68	6,97	7,9	7,63	8,36	7,62	7,22	5,12	2,07	6,34
88	0,5	0,53	0,67	0,54	0,56	0,44	0,48	0,48	0,44	0,4
95	0,67	0,67	0,81	0,65	0,79	0,65	0,67	0,24	0,15	0,54
96	0,83	0,67	0,94	0,98	1,13	1,21	1,33	1,67	0,59	0,54
97	3,5	3,88	3,91	3,92	3,61	3,16	2,55	1,55	0,44	3,5
98	2,84	2,95	3,37	3,59	3,73	3,9	4,22	3,81	1,92	2,9
99	0,83	0,67	0,94	0,87	0,9	1,02	1,0	0,83	0,74	0,67
100	0,83	0,53	0,67	0,76	0,45	0,65	0,44	0,48	-	0,5
101	2,0	1,47	2,03	2,72	2,82	3,81	3,55	5,12	3,85	1,89
102	0,16	0,13	0,13	0,22	0,22	0,28	0,44	0,36	0,3	0,1
103	0,16	0,13	-	0,11	0,22	0,1	0,11	0,24	-	0,1
113	11,35	11,79	7,69	14,6	14,69	15,99	15,89	16,06	10,51	11,88
114	1,17	1,2	0,81	1,42	1,35	1,3	1,33	1,39	1,33	1,08
115	1,67	2,14	1,62	2,07	2,03	2,23	2,22	1,78	1,04	1,73
116	0,33	0,27	0,27	0,22	0,22	0,37	0,33	0,36	0,44	0,1
125	0,16	0,27	0,27	0,33	0,34	0,28	0,33	0,24	-	0,13
127	0,16	0,27	0,27	0,33	0,34	0,28	0,44	0,36	0,74	0,2
128	2,84	2,41	2,97	3,27	3,95	4,18	4,66	5,24	7,99	2,7
129	1,5	1,2	1,62	1,42	1,69	1,76	2,0	2,86	4,88	1,38
130	3,84	3,62	4,45	4,36	5,65	6,05	6,88	8,93	9,62	3,78
131	0,33	0,27	0,27	0,44	0,34	0,56	0,67	0,71	1,18	0,27
143	4,67	4,02	4,18	3,82	4,29	4,65	4,12	3,21	2,81	4,08
144	0,5	0,4	0,4	0,44	0,45	0,46	0,44	0,24	0,15	0,4
145	5,84	6,03	6,83	7,85	8,7	10,97	12,76	16,3	20,87	6,07
146	0,5	0,53	0,67	0,65	0,9	0,93	1,0	1,43	1,48	0,54
174	0,16	0,13	0,13	-	0,11	0,1	0,11	0,24	0,44	0,13
175	0,16	0,27	0,27	0,44	0,79	1,11	2,33	5,12	12,58	0,13

4. 6-Methoxy-hexansäure-methylester, $\text{H}_3\text{CO}(\text{CH}_2)_5\text{CO}_2\text{CH}_3$

(MG 160)

m/e \ eV	70 _A	50	30	20	18	16	15	13,6	12,6	70 _E
41	3,32	2,41	1,46	0,49	0,32	0,1	0,1	-	-	2,34
42	0,65	0,67	0,4	0,2	0,32	0,21	0,1	-	-	0,65
43	1,8	1,6	1,59	0,89	0,53	0,32	0,1	-	0,15	1,82
44	0,38	0,27	0,13	0,1	-	-	-	-	-	0,26

$\frac{m}{e} \backslash \text{eV}$	70 _A	50	30	20	18	16	15	13,6	12,6	70 _E
45	13,93	14,34	12,76	8,81	6,68	3,96	2,94	1,12	0,15	19,63
46	0,38	0,4	0,4	0,2	0,1	-	-	-	-	0,39
53	0,38	0,27	-	-	-	-	-	-	0,15	0,26
54	0,52	0,67	0,53	0,49	0,32	0,32	0,49	0,32	0,3	0,39
55	3,87	4,02	3,32	2,47	1,91	1,07	0,98	0,25	0,15	3,77
56	0,52	0,4	0,4	0,39	0,32	0,21	0,29	-	-	0,39
57	0,77	0,8	0,66	0,89	0,85	0,86	0,98	0,74	0,3	0,65
58	1,03	1,07	0,93	0,89	0,64	0,59	0,37	0,3	0,3	0,65
59	2,32	2,01	1,99	0,89	0,64	0,32	0,49	0,37	0,15	2,08
61	0,9	0,94	1,06	0,99	1,06	0,99	0,88	0,49	0,15	-
67	1,8	1,87	1,59	1,48	1,06	0,64	0,49	0,25	0,3	1,82
68	4,26	4,29	4,52	5,44	5,83	5,46	5,88	5,33	3,34	3,64
69	3,61	4,02	3,72	3,36	2,54	1,82	1,67	0,74	0,3	3,77
70	0,26	0,27	0,26	0,2	0,21	0,1	0,1	0,12	-	0,26
71	2,45	2,68	2,52	2,57	2,44	2,35	2,25	1,24	0,46	2,21
72	0,52	0,53	0,53	0,59	0,64	0,32	0,59	0,37	0,15	0,52
73	0,9	0,8	0,93	0,89	0,85	0,53	0,68	0,37	0,15	0,78
74	6,7	7,23	7,45	8,02	7,74	6,1	5,39	3,1	1,06	5,98
75	0,52	0,53	0,53	0,59	0,53	0,43	0,39	0,37	0,46	0,39
79	0,38	0,4	0,4	0,29	0,32	0,21	0,19	-	-	0,39
81	0,13	0,13	0,13	0,2	0,21	0,1	0,1	-	-	0,13
83	0,38	0,4	0,53	0,49	0,42	0,21	0,49	0,25	-	0,39
84	6,19	6,3	7,31	8,41	8,8	9,09	10,39	9,92	7,14	5,46
85	1,03	1,21	1,06	1,28	1,16	1,18	0,88	1,12	0,61	1,05
87	4,64	4,96	4,92	5,54	5,62	5,03	4,9	3,72	-	4,16
88	0,26	0,4	0,4	0,39	0,32	0,32	0,39	0,37	-	0,13
95	0,52	0,4	0,4	0,39	0,42	0,64	0,39	0,25	0,15	0,52
96	1,16	1,21	1,33	1,68	2,01	3,75	2,74	3,22	5,17	1,82
97	3,09	3,35	3,32	3,66	3,92	5,78	3,43	2,85	2,43	4,42
98	2,71	2,81	2,97	3,46	4,03	7,27	5,58	7,94	11,86	3,9
99	0,38	0,4	0,53	0,59	0,53	0,86	0,68	0,99	1,98	0,39
100	1,29	1,21	1,46	1,68	1,8	2,46	1,27	1,86	1,52	1,69
101	0,9	0,94	1,19	1,38	1,48	1,93	1,27	1,86	1,67	1,17
111	0,65	0,53	0,66	0,79	0,85	0,86	0,78	0,62	0,46	0,52
113	4,26	4,42	4,92	5,44	5,83	5,56	6,27	5,83	5,02	3,9
114	0,38	0,4	0,4	0,49	0,53	0,53	0,59	0,62	0,61	0,52
115	0,65	0,53	0,66	0,79	0,74	0,64	0,98	0,62	0,61	0,52
127	0,52	0,4	0,4	0,49	0,53	0,53	0,49	0,49	0,3	0,39
128	9,16	8,17	9,31	10,49	11,45	12,52	16,37	19,84	23,1	7,41
129	6,06	5,49	5,72	5,74	6,68	6,31	6,96	7,19	6,08	5,07
130	1,16	0,8	1,06	0,99	0,95	1,18	1,37	1,36	1,22	0,78
145	1,93	2,01	2,26	2,67	3,07	3,21	4,41	6,32	6,08	1,82
146	0,13	0,27	0,27	0,29	0,32	0,32	0,32	0,29	0,61	0,13
160	0,65	0,4	0,53	0,39	0,53	0,53	0,49	0,74	0,61	0,53
161	0,26	0,27	0,27	0,49	0,64	1,07	1,96	3,97	10,64	0,13

5. 6-Jod-hexansäure-methylester, $J(CH_2)_5CO_2CH_3$ -

(MG 256)

$\frac{m}{e}$ \ eV	70 _A	50	30	20	18	16	15	13,6	12,6	70 _E
31	0,2	0,18	-	-	-	-	-	-	-	0,27
41	4,4	4,25	3,48	1,48	0,87	0,5	-	-	-	4,89
42	1,0	0,92	0,55	0,21	-	-	-	-	-	0,82
43	1,4	1,29	1,28	0,84	0,29	0,24	-	-	-	1,63
45	1,2	1,11	1,1	1,05	0,58	0,5	-	-	-	1,09
48	0,4	0,18	-	-	-	-	-	-	-	-
49	0,2	0,18	-	-	-	-	-	-	-	-
53	0,2	0,18	0,18	-	-	-	-	-	-	-
54	0,2	0,18	0,18	-	-	-	-	-	-	-
55	4,8	4,62	4,39	3,37	2,33	0,98	0,33	-	-	3,45
56	0,2	0,18	0,37	0,21	-	-	-	-	-	-
57	0,2	0,18	0,37	0,21	-	-	-	-	-	-
59	4,2	4,07	4,39	2,11	1,45	0,5	0,33	-	-	2,45
67	0,4	0,37	0,37	0,21	-	-	-	-	-	0,27
68	0,4	0,18	0,37	0,21	0,29	0,24	0,33	0,32	-	0,27
69	18,0	18,5	17,93	19,2	17,17	17,88	14,19	7,75	2,43	16,59
70	1,0	1,11	1,1	1,26	0,87	0,98	0,67	0,65	-	1,09
71	0,2	0,18	-	-	-	-	-	-	-	-
73	0,2	0,18	0,18	0,21	0,29	-	-	-	-	0,27
74	5,4	5,36	6,04	5,69	5,24	5,14	3,96	2,58	1,22	6,26
75	0,2	0,18	0,18	0,21	0,29	0,24	0,33	-	-	0,27
85	0,4	0,37	0,37	0,21	0,29	0,24	-	-	-	0,54
87	3,6	3,7	3,66	4,22	4,07	4,16	3,63	3,23	1,62	4,08
88	0,2	0,18	0,18	0,21	0,29	0,24	-	-	-	-
97	10,2	10,54	10,98	14,35	17,75	17,39	18,15	21,32	24,3	10,88
98	0,8	0,74	0,73	1,05	1,45	1,47	1,32	1,29	1,62	0,82
101	0,2	0,18	-	0,21	0,29	-	-	-	-	-
127	0,8	0,74	0,55	0,21	-	-	-	-	-	0,82
128	1,0	0,93	0,73	1,05	1,16	1,22	1,32	1,29	1,22	1,09
129	21,0	20,7	21,87	26,37	29,1	32,09	38,94	48,77	58,72	20,13
130	1,8	1,82	1,83	2,32	2,33	2,69	3,63	4,2	4,45	1,63
131	0,2	0,18	0,18	0,21	0,9	0,24	0,33	0,32	0,4	-
141	0,4	0,37	0,18	0,42	-	-	-	-	-	0,54
142	0,4	0,37	0,55	-	0,58	0,73	0,99	0,92	0,81	0,82
155	3,0	2,96	2,38	1,05	0,58	-	-	-	-	3,26
169	0,6	0,55	0,55	0,21	-	-	-	-	-	0,54
177	0,4	0,18	0,37	0,21	-	0,24	-	-	-	0,54
179	0,4	0,18	0,37	0,21	-	0,24	-	-	-	0,54
197	1,4	1,48	1,28	1,26	1,45	0,98	0,66	0,32	-	1,36
225	8,2	7,95	8,24	7,17	7,27	6,86	5,28	2,9	0,4	9,25
226	0,6	0,55	0,55	0,42	0,58	0,5	0,33	-	-	0,54
257	0,2	0,18	0,18	0,42	0,58	0,73	0,99	0,64	0,81	0,27

6. 6-Brom-hexansäure-methylester, Br(CH₂)₅CO₂CH₃.

(MG 208/210)

$\frac{m}{e} \backslash eV$	70 _A	50	30	20	18	16	15	13,6	12,6	70 _E
31	0,22	0,21	0,23	-	-	-	-	-	-	0,33
41	3,9	4,16	3,09	1,06	0,37	-	-	-	-	4,9
42	0,87	1,04	0,71	0,26	-	-	-	-	-	0,98
43	3,69	3,74	3,81	2,39	1,85	0,86	-	-	-	3,59
44	0,22	0,21	-	-	-	-	-	-	-	0,33
45	0,43	0,62	0,47	0,26	-	-	-	-	-	0,33
53	0,22	0,42	-	-	-	-	-	-	-	0,33
54	0,22	0,21	-	-	-	-	-	-	-	0,33
55	2,17	2,7	2,14	1,33	0,74	-	-	-	-	2,94
59	3,04	3,12	2,86	1,59	1,47	1,29	-	-	-	3,27
67	0,43	0,42	0,47	-	-	-	-	-	-	0,65
68	0,43	0,42	0,47	0,26	-	0,43	0,44	1,01	-	0,65
69	9,98	9,98	9,52	9,04	8,48	5,6	2,67	1,51	5,08	10,14
70	0,65	0,62	0,71	0,53	0,37	0,43	0,44	-	-	0,65
73	0,22	0,42	0,24	-	-	-	-	-	-	-
74	34,94	33,9	36,65	43,36	42,43	43,1	45,05	39,39	27,12	34,33
75	1,52	1,66	1,66	2,13	2,58	2,15	2,23	2,52	-	1,63
87	5,64	6,03	6,19	6,65	6,64	6,03	6,24	3,53	3,39	5,88
88	0,22	0,21	0,47	0,26	-	-	-	-	-	-
97	3,9	3,74	4,28	5,32	6,64	10,34	8,92	10,6	11,86	3,92
98	0,22	0,21	0,24	0,53	-	0,86	0,44	0,5	-	-
101	1,74	1,87	1,9	2,39	2,95	3,88	2,23	3,03	1,69	1,63
107	0,65	1,04	0,71	-	-	-	-	-	-	0,65
109	1,09	0,62	0,71	-	-	-	-	-	-	0,65
129	8,03	7,49	7,85	8,24	9,22	8,62	10,7	12,63	22,03	7,52
130	0,65	0,62	0,71	0,53	0,74	0,86	0,89	1,01	1,69	0,65
148	0,22	0,42	0,47	0,26	0,36	0,43	-	-	-	0,33
149	0,43	0,62	0,47	0,53	0,36	0,43	-	-	-	0,33
150	0,22	0,42	0,47	0,26	0,36	0,43	-	-	-	0,33
151	0,43	0,62	0,47	0,53	0,36	0,43	-	-	-	0,33
177	5,64	4,78	5,0	5,05	5,53	4,74	4,01	0,5	-	4,9
178	0,43	0,42	0,47	0,53	0,36	0,43	0,44	2,52	-	0,33
179	5,64	4,78	5,0	4,79	5,53	4,74	3,57	0,5	-	4,58
180	0,43	0,42	0,47	0,26	0,36	0,43	0,44	1,51	-	0,33
208	0,43	0,42	0,24	0,26	0,36	0,43	-	0,5	-	0,33
209	0,22	0,42	0,24	0,53	0,74	1,29	3,12	6,56	8,47	0,33
210	0,43	0,42	0,24	0,26	0,36	0,43	0,44	1,01	-	0,33
211	0,22	0,42	0,24	0,53	0,74	1,29	3,57	7,07	5,08	0,33
212	-	-	-	-	-	-	-	0,44	1,69	-

7. 6-Chlor-hexansäure-methylester, Cl(CH₂)₅CO₂CH₃.

(MG 164/166)

$\frac{m}{e} \backslash \text{eV}$	70 _A	50	30	20	18	16	15	13,6	12,6	70 _E
31	0,27	0,29	0,27	-	-	-	-	-	-	-
41	4,93	4,89	3,01	1,09	0,39	-	-	-	-	-
42	0,82	1,15	0,55	0,27	-	-	-	-	-	-
43	4,38	4,89	4,11	2,72	2,75	1,29	-	-	-	-
44	0,27	0,29	0,27	-	-	-	-	-	-	-
45	0,27	0,29	0,27	-	-	-	-	-	-	-
53	0,54	0,58	-	-	-	-	-	-	-	-
54	0,27	0,29	-	-	-	-	-	-	-	-
55	2,46	2,59	1,64	0,82	0,78	0,43	-	-	-	-
59	3,56	4,03	2,74	1,9	1,96	1,72	1,73	-	-	-
63	0,82	0,58	0,55	-	-	-	-	-	-	-
65	0,27	0,29	-	-	-	-	-	-	-	-
67	0,54	0,58	0,55	0,27	-	-	-	-	0,8	-
68	1,64	1,73	1,92	1,63	1,57	1,72	1,73	2,74	4,03	-
69	8,77	8,64	8,77	7,34	6,29	4,31	2,89	1,17	3,22	-
70	0,54	0,58	0,55	0,27	-	0,43	-	-	-	-
73	0,27	0,29	0,55	0,27	-	0,43	-	-	-	-
74	38,08	39,74	42,47	45,42	49,91	50,28	43,9	38,26	30,63	-
75	1,37	1,73	1,64	1,9	1,57	2,15	2,31	1,96	0,8	-
85	0,27	-	0,27	-	-	-	-	-	-	-
87	5,75	6,05	6,57	6,8	6,68	6,46	6,36	3,92	3,23	-
88	0,27	0,29	0,27	0,27	-	0,43	-	0,39	-	-
96	0,54	0,29	0,55	0,82	0,78	0,86	0,58	0,78	2,42	-
97	1,37	1,44	1,64	2,72	1,96	2,58	2,31	3,53	4,84	-
101	3,56	3,17	2,74	4,89	3,54	4,31	5,2	5,09	4,84	-
102	0,27	-	-	0,27	-	0,43	0,58	0,39	-	-
104	0,27	0,58	0,55	0,82	0,39	0,43	0,58	0,39	-	-
105	0,27	0,29	0,27	0,54	0,39	0,43	0,58	-	-	-
128	0,54	0,29	0,55	0,54	0,39	0,43	0,58	0,78	0,8	-
129	1,37	1,44	1,37	1,36	1,57	1,72	1,73	2,35	2,42	-
133	10,14	8,93	10,41	10,61	11,79	11,2	11,56	9,02	4,84	-
134	0,82	0,86	0,55	0,82	0,78	0,86	0,58	0,39	-	-
135	3,29	2,88	3,29	3,26	3,93	3,45	3,47	3,14	2,42	-
164	0,27	0,29	0,27	0,27	-	-	-	-	-	-
165	0,27	-	0,55	1,09	1,57	3,02	4,62	13,33	24,18	-

8. 6-Nitro-hexansäure-methylester, $\text{O}_2\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{CO}_2\text{CH}_3$:

(MG 175)

$\frac{m}{e} \backslash \text{eV}$	70 _A	50	30	20	18	16	15	13,6	12,6	70 _E
31	0,66	0,49	0,48	0,35	0,16	0,25	0,1	-	-	0,7
41	5,79	6,07	4,75	2,34	1,41	0,74	0,41	0,4	-	6,2
42	1,42	1,47	1,16	0,47	0,47	0,49	0,2	0,4	0,82	1,55
43	3,42	4,99	3,39	2,69	2,2	1,73	1,54	1,07	0,55	3,1

$\frac{m}{e}$ \ eV	70 _A	50	30	20	18	16	15	13,6	12,6	70 _E
44	0,38	0,29	0,29	0,12	0,16	0,12	0,1	-	-	0,42
45	0,95	0,98	0,87	0,94	0,47	0,37	0,2	-	-	0,98
48	0,28	0,19	-	-	-	-	-	-	-	0,28
53	0,66	0,49	0,29	0,12	-	-	-	-	-	0,56
54	0,57	0,59	0,39	0,35	0,31	0,25	0,31	0,27	0,55	0,56
55	5,7	5,68	4,85	3,86	2,82	1,98	1,44	0,8	0,55	5,78
56	0,47	0,49	0,48	0,47	0,31	0,25	0,31	0,4	-	0,56
57	1,33	1,27	1,16	1,4	1,26	1,49	1,34	1,2	0,82	1,41
58	0,38	0,29	0,2	0,23	0,16	0,25	0,2	0,4	0,82	0,14
59	5,22	5,29	4,65	2,92	2,04	1,36	1,03	0,8	0,55	5,22
60	0,19	0,19	0,2	0,12	-	-	-	-	-	0,28
61	0,38	0,39	0,39	0,47	0,47	0,62	0,51	0,27	0,82	0,28
62	0,19	0,19	0,1	0,12	-	-	-	-	-	0,14
67	1,9	2,06	1,75	1,99	1,88	1,98	1,96	2,28	1,92	1,97
68	1,23	1,47	1,45	1,64	1,57	1,86	1,75	1,87	2,19	1,27
69	13,01	13,62	13,58	14,97	13,34	13,14	9,74	5,76	1,92	13,39
70	1,04	1,17	0,97	1,17	0,94	1,24	1,03	0,8	1,09	0,89
71	2,09	2,25	2,33	2,69	2,98	2,97	3,09	3,75	2,47	2,11
72	0,19	0,19	0,2	0,23	0,31	0,25	0,31	0,4	0,27	0,14
73	0,66	0,68	0,68	0,82	0,63	0,87	0,51	0,4	0,27	0,7
74	9,02	9,31	10,86	10,18	10,2	10,54	8,75	6,03	3,29	8,74
75	0,38	0,39	0,39	0,47	0,47	0,49	0,41	0,4	-	0,42
76	0,1	0,1	-	-	-	-	-	0,15	-	-
79	0,1	0,1	-	0,12	0,16	0,12	0,1	-	-	0,14
80	0,47	0,39	0,39	0,47	0,47	0,49	0,41	0,67	0,82	0,42
81	0,1	0,19	0,2	0,12	0,16	0,12	0,2	0,13	0,82	0,14
82	0,38	0,49	0,48	0,47	0,47	0,49	0,31	0,4	0,82	0,56
83	0,47	0,49	0,48	0,47	0,47	0,49	0,51	0,4	1,09	0,42
84	0,28	0,29	0,29	0,35	0,47	0,49	0,51	0,67	0,82	0,28
85	4,56	4,8	4,75	5,73	6,12	7,07	6,9	9,38	8,77	4,65
86	0,38	0,29	0,39	0,47	0,49	0,62	0,8	0,87	1,09	0,42
87	2,37	2,45	2,43	3,04	2,82	2,73	2,78	2,95	1,64	2,25
88	0,28	0,29	0,29	0,23	0,16	0,25	0,2	0,13	0,27	0,14
95	0,85	0,78	0,97	1,17	1,57	1,36	2,16	2,01	2,47	0,84
96	0,38	0,29	0,39	0,58	0,78	0,62	1,03	0,8	1,37	0,28
97	5,6	5,88	5,72	7,02	11,15	8,43	13,18	10,99	7,94	5,92
98	0,66	0,68	0,68	0,7	1,1	1,12	1,34	1,07	1,09	0,56
99	0,1	0,19	0,1	0,23	0,31	0,37	0,31	0,4	0,27	0,14
100	0,19	0,19	0,2	0,23	0,31	0,25	0,2	0,27	0,27	0,14
101	0,19	0,29	0,29	0,35	0,63	0,62	0,82	0,8	0,82	0,28
108	0,19	0,19	0,29	0,47	0,47	0,74	0,93	2,55	3,56	0,28
109	0,1	-	0,1	0,12	0,16	0,12	0,31	0,4	0,27	0,14
110	0,38	0,29	0,58	0,7	0,63	0,74	0,82	0,67	0,27	0,7
111	0,19	0,1	0,2	0,23	0,16	0,25	0,31	0,53	1,09	0,14
112	0,1	-	0,1	0,12	0,16	0,12	0,2	0,53	0,82	-
113	1,9	1,17	1,94	2,22	2,2	2,35	2,47	3,08	2,74	1,83
114	0,95	0,49	0,87	0,82	1,1	1,36	1,34	1,87	2,74	0,84
115	1,04	0,59	1,06	1,29	1,26	1,36	1,75	2,81	3,83	0,98
116	0,95	0,49	0,97	1,05	1,1	1,24	1,34	1,87	2,19	0,98

$\frac{m}{e} \backslash \text{eV}$	70 _A	50	30	20	18	16	15	13,6	12,6	70 _E
117	0,1	-	0,1	0,12	0,16	0,12	0,2	0,27	1,09	0,14
126	0,28	0,29	0,29	0,35	0,31	0,37	0,51	0,8	0,55	0,28
127	0,1	0,1	0,1	0,12	0,16	0,12	0,2	0,27	1,37	0,14
128	0,38	0,39	0,48	0,47	0,47	0,62	0,62	0,53	0,55	0,56
129	0,47	0,49	0,48	0,47	0,63	0,74	0,83	1,61	4,11	0,56
144	16,24	15,68	16,49	16,96	16,96	18,85	17,61	13,13	6,85	15,79
145	1,14	1,27	1,36	1,29	1,26	1,36	1,24	1,24	1,09	1,13
146	0,1	0,1	0,2	0,12	0,16	0,25	0,2	0,13	-	0,14
176	0,19	0,29	0,39	0,47	0,63	0,87	1,54	4,29	9,59	-
177	-	-	-	-	-	-	0,1	0,67	1,37	-

9. 6-Cyano-hexansäure-methylester, $\text{CN}(\text{CH}_2)_5\text{CO}_2\text{CH}_3$:

(MG 155)

$\frac{m}{e} \backslash \text{eV}$	70 _A	50	30	20	18	16	15	13,6	12,6	70 _E
31	0,13	0,13	0,14	-	-	-	-	-	-	0,19
41	2,37	2,68	1,87	0,53	0,32	0,14	0,17	-	-	2,49
42	1,13	1,07	0,86	0,53	0,16	0,14	0,17	-	-	1,15
43	2,25	2,41	2,3	1,59	1,14	0,84	0,34	-	-	2,3
44	0,13	0,13	0,14	-	-	-	-	-	-	0,19
45	0,13	0,13	-	-	-	-	-	-	-	0,19
52	0,13	-	-	-	-	-	-	-	-	0,19
53	0,75	0,4	0,29	-	-	-	-	-	-	0,57
54	0,87	0,8	0,86	0,53	0,49	0,28	0,17	0,17	-	0,96
55	8,13	7,77	7,48	4,24	2,66	1,21	0,53	-	-	8,06
56	0,5	0,54	0,57	0,35	0,16	0,28	-	-	-	0,57
57	0,38	0,4	0,43	0,35	0,16	0,28	-	-	-	0,38
59	3,13	3,08	2,73	1,24	1,14	0,7	0,34	0,17	-	3,26
60	0,13	0,13	-	-	-	-	-	-	-	-
65	0,13	0,13	-	-	-	-	-	-	-	-
66	0,25	0,13	0,14	-	-	-	-	-	-	-
67	1,13	1,2	1,0	0,7	0,65	0,7	0,52	0,35	-	1,15
68	1,5	1,47	1,44	1,41	1,47	0,84	0,86	0,53	-	1,54
69	3,13	3,35	3,02	1,94	1,3	0,7	0,34	0,35	-	3,07
70	0,25	0,26	0,14	0,18	-	0,14	0,17	-	-	0,19
73	2,63	2,54	2,73	3,01	2,77	2,66	2,07	0,88	-	2,49
74	14,37	15,54	17,13	19,29	19,56	20,16	19,37	14,43	9,91	13,44
75	0,63	0,67	0,72	0,7	0,81	0,7	1,03	0,35	0,83	0,57
79	0,5	0,54	0,43	0,53	0,32	0,28	-	-	-	0,57
80	0,38	0,54	0,57	0,53	0,49	0,7	0,52	0,88	-	0,57
81	1,88	1,74	1,58	1,77	1,63	1,68	1,21	0,53	0,83	1,54
82	1,5	1,74	1,58	1,94	1,79	1,82	1,55	1,06	-	1,54
83	3,0	3,21	3,31	3,72	4,07	3,78	3,97	2,29	2,48	3,07
84	0,25	0,26	0,14	0,18	0,16	0,28	0,34	0,53	-	0,19

$\frac{m}{e} \backslash eV$	70 _A	50	30	20	18	16	15	13,6	12,6	70 _E
85	0,13	0,13	0,14	-	-	-	-	-	-	-
87	1,25	1,34	1,44	1,41	1,3	1,12	0,86	0,53	-	1,34
88	0,38	0,26	0,29	0,35	0,32	0,28	0,52	0,35	-	0,38
94	0,75	0,8	0,72	0,53	0,81	0,56	0,52	0,53	-	0,96
95	1,75	1,78	1,87	2,3	2,28	2,24	2,76	1,94	-	2,49
96	6,0	6,16	5,9	6,55	6,52	6,58	3,8	2,46	-	9,41
97	1,0	1,07	1,0	1,06	0,98	0,98	0,86	1,06	-	1,54
98	0,13	0,13	0,14	0,18	0,16	0,28	0,17	0,7	-	0,19
100	0,38	0,4	0,43	0,53	0,49	0,42	0,17	0,35	-	0,57
101	0,38	0,4	0,43	0,53	0,32	0,56	0,52	0,88	-	0,57
108	0,75	0,8	0,86	1,06	1,14	1,54	2,07	2,29	3,3	0,96
109	0,13	0,13	-	-	0,16	0,14	0,17	0,35	-	0,19
110	0,13	0,26	0,14	0,18	0,16	0,14	0,17	0,17	-	0,19
111	0,63	0,67	0,72	0,7	0,65	0,7	0,52	0,53	1,65	0,77
112	0,38	0,4	0,43	0,35	0,32	0,42	0,34	0,35	-	0,38
113	0,25	0,13	0,14	0,18	0,16	0,14	0,34	-	-	0,19
114	0,38	0,4	0,43	0,35	0,49	0,42	0,69	1,06	1,65	0,38
115	8,25	7,9	8,64	9,74	11,9	12,6	14,87	19,0	24,78	7,49
116	0,63	0,67	0,57	0,88	0,81	0,84	1,21	1,41	1,65	0,57
122	0,63	0,67	0,57	0,7	0,65	0,7	0,86	0,53	0,83	0,57
123	3,13	2,95	3,31	3,54	3,75	4,48	4,84	6,34	4,96	2,69
124	11,87	11,65	11,8	12,39	14,34	13,02	13,87	13,02	14,87	12,14
125	2,13	2,28	2,16	2,3	2,44	2,52	2,07	1,94	1,65	1,92
126	0,25	0,26	0,29	0,35	0,16	0,28	0,17	0,35	-	0,19
127	0,13	0,13	0,14	0,18	-	0,14	0,17	-	-	-
128	1,13	1,2	1,29	1,59	1,96	2,07	2,64	4,13	-	1,34
129	0,38	0,26	0,29	0,35	0,49	0,42	0,52	0,53	-	0,38
130	0,13	-	0,14	-	-	-	-	-	-	-
138	0,13	0,13	0,14	0,18	0,16	0,14	0,34	0,53	-	-
139	0,13	0,13	0,14	0,35	0,49	0,42	0,34	0,7	-	-
140	0,13	0,13	0,14	0,18	0,16	-	0,34	0,17	-	-
156	0,87	0,8	0,86	1,24	1,63	2,24	3,8	11,09	21,47	0,77
157	2,5	2,54	2,59	2,66	3,1	3,5	3,28	4,22	7,43	2,49
158	0,25	0,26	0,29	0,18	0,32	0,28	0,34	0,35	0,83	0,19

10. 6-Fluor-hexansäure-methylester, $F(CH_2)_5CO_2CH_3$.

(MG 148)

$\frac{m}{e} \backslash eV$	70 _A	50	30	20	18	16	15	13,6	12,6	70 _E
31	0,27	0,46	0,28	-	-	-	-	-	-	0,33
41	4,79	4,79	3,88	1,54	-	-	-	-	-	4,65
42	1,33	1,37	0,83	0,77	-	-	-	-	-	1,33
43	5,32	5,7	5,82	4,24	3,66	1,81	1,26	-	-	4,98
44	0,27	0,46	0,28	-	-	-	-	-	-	0,33
45	0,27	0,46	0,28	-	-	-	-	-	-	0,33

m/e \ eV	70 _A	50	30	20	18	16	15	13,6	12,6	70 _E
47	1,06	1,14	0,83	-	-	-	-	-	-	1,33
53	0,54	0,46	0,28	-	-	-	-	-	-	0,33
54	0,54	0,68	0,55	0,77	-	-	-	0,32	0,29	0,33
55	3,19	2,96	2,49	1,93	1,05	0,45	0,95	0,29	0,58	2,66
56	0,27	0,46	0,28	-	-	-	-	-	-	0,33
57	0,27	0,46	0,28	-	-	-	-	-	-	0,33
59	4,52	4,33	3,88	2,7	2,09	1,81	1,57	0,29	1,16	4,32
60	0,27	0,23	0,28	-	-	-	-	-	-	0,33
61	0,54	0,46	0,28	-	-	-	-	-	-	0,66
67	0,8	0,91	0,83	-	-	-	-	-	-	0,99
68	2,13	2,28	2,22	2,32	3,14	3,62	3,46	5,31	6,36	2,32
69	7,71	7,75	8,31	7,72	6,8	4,52	3,15	0,59	0,58	8,3
70	0,54	0,46	0,55	0,38	-	-	0,32	-	0,58	0,66
71	0,54	0,23	0,28	-	-	-	-	-	-	0,33
73	0,8	0,68	0,83	0,38	0,52	-	0,32	-	-	0,66
74	34,58	36,02	37,39	44,39	46,02	45,65	44,73	35,4	17,34	35,52
75	1,6	1,37	1,38	1,39	2,09	1,81	1,89	1,47	0,58	1,33
76	0,27	0,23	0,28	-	-	-	-	-	-	-
85	0,54	0,46	0,55	-	-	-	-	-	-	0,33
87	4,52	4,79	4,99	5,79	5,23	5,42	4,73	2,36	1,73	4,98
88	0,8	0,68	0,83	0,77	1,05	-	0,95	-	-	0,66
96	0,8	0,46	0,83	0,77	1,05	2,26	1,57	3,54	5,2	0,66
97	1,6	2,05	1,94	1,93	2,62	3,62	2,83	2,36	4,05	1,66
101	2,13	1,59	1,36	1,93	2,62	4,07	2,52	2,06	1,16	2,32
113	0,54	0,46	0,55	0,77	0,52	-	0,95	0,88	1,16	0,33
117	13,03	12,31	12,74	14,28	15,69	17,18	15,15	14,16	4,62	13,28
118	1,33	0,91	1,11	1,16	1,05	1,36	1,26	0,88	1,16	0,99
128	1,33	0,68	1,11	1,54	2,09	2,26	2,52	4,43	9,83	1,33
148	0,54	0,23	0,28	0,38	0,52	-	0,32	3,54	0,58	0,33
149	0,54	0,68	0,83	1,16	2,09	3,16	6,3	17,99	26,01	0,33

11. 6-Dimethylamino-hexansäure-methylester, (CH₃)₂N(CH₂)₅CO₂CH₃-
(MG 173)

m/e \ eV	70 _A	50	30	20	18	16	15	13,6	12,6	70 _E
41	1,21	1,21	0,62	-	-	-	-	-	-	0,8
42	2,02	2,43	0,62	-	-	-	-	-	-	1,21
43	0,8	0,8	0,3	-	-	-	-	-	-	0,4
44	1,21	1,62	1,23	0,6	0,41	-	-	-	0,21	0,8
45	0,8	0,8	0,62	0,6	0,41	0,4	0,53	0,36	0,21	0,4
46	0,8	0,4	0,62	0,6	0,41	0,8	-	-	1,91	0,4
55	0,4	0,4	0,3	-	-	-	-	-	-	0,4
56	0,4	0,4	0,3	-	-	-	-	-	-	0,4
57	0,8	0,4	0,62	-	-	-	-	-	-	0,4
58	47,55	53,05	51,74	46,94	47,15	41,6	37,77	30,51	22,68	67,7

$\frac{m}{e} \backslash \text{eV}$	70_A	50	30	20	18	16	15	13,6	12,6	70_E
59	2,02	2,43	2,16	1,79	2,05	2,0	1,59	1,08	2,12	3,22
69	2,02	0,8	1,54	0,89	0,41	0,4	-	-	-	1,21
70	0,8	0,8	0,62	0,3	-	-	-	-	-	0,4
71	0,8	0,8	0,62	0,3	0,41	-	-	-	-	0,4
72	0,4	0,4	0,62	0,6	0,41	0,42	-	0,72	0,85	0,4
84	1,21	1,62	1,23	0,89	0,82	0,8	1,06	0,72	1,06	1,21
100	2,02	2,43	3,08	8,67	6,56	10,4	11,11	16,87	20,99	1,21
114	0,4	0,4	0,62	0,6	-	-	-	-	-	-
142	15,31	13,36	14,47	14,05	14,76	11,2	12,24	4,31	1,06	9,27
143	1,61	1,62	1,54	1,49	1,64	1,2	1,06	0,72	-	0,8
172	0,8	0,8	0,62	0,6	0,82	0,8	0,53	0,36	0,42	0,4
173	14,1	10,93	12,94	16,74	20,5	24,8	28,19	32,31	31,37	7,66
174	1,61	2,02	1,54	2,09	2,46	3,6	4,26	5,74	9,54	0,8

Anhang II.

Nach Gl.(20) berechnete Schwingungszahlen in Molekülionen.

Die in den folgenden Tabellen I - X aufgeführten Ionenintensitäten wurden dem ATLAS OF MASS SPECTRAL DATA ⁽³⁹⁾, die Ionisationspotentiale der neutralen Fragmente dem NATIONAL STANDARD REFERENCE SYSTEM ⁽²⁰⁾ entnommen. Bei den Ionisationspotentialen finden die in dem Werk zitierten 'besten' Werte Anwendung, Ionisationspotentiale anderer Herkunft sind gekennzeichnet. Standen für eine Verbindung mehrere Massenspektren zur Verfügung, so wurde getrennt ausgewertet und aus den errechneten Schwingungszahlen x_n das arithmetische Mittel $\bar{x}$ für die entsprechende Verbindung gebildet. $\bar{x}$ ist der arithmetische Mittelwert aller x -Werte aus Tabellenspalte 8. Die mittlere quadratische Streuung von $\bar{x}$ wurde nach

$$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2}{n \cdot (n-1)}}$$

berechnet. n ist die Anzahl der berechneten Werte x von $i = 1$ bis $i = n$.

Tab.I: Nach Gl.(20) berechnete Schwingungszahlen $\times$ für einfache Methanderivate.

Nr.	$R_1 - R_2$	$IP(R_1)$	$IP(R_2)$	R_1^+	R_2^+	x_n	$\times$
1	$CH_3 - H$	9,84	13,598	859	34	-	9,98
2	$CD_3 - D$	9,83	13,602	830	30	-	10,23
3	$CH_3 - Cl$	9,84	13,02	211	21	8,24	
	"	"	"	723	81	7,82	8,03
4	$CH_2F - F$	8,90 ⁹⁰	17,42	542	7	6,48	
	"	"	"	1000	22	5,68	6,08
5	$CHF_2 - H$	9,45	13,598	956	72	-	7,11
6	$FCH_2 - Cl$	8,90	13,02	233	28	-	5,57
7	$ClCH_2 - F$	8,80 ⁹⁰	17,42	530	13	-	5,43
8	$CF_3 - H$	9,25	13,598	1000	79	-	6,59
9	$CHF_2 - F$	9,45	17,42	908	32	5,47	
	"	"	"	629	7	7,36	6,41
10	$ClCH_2 - Cl$	8,80	13,02	1301	159	5,37	
	"	"	"	1311	45	8,61	6,99
11	$CHF_2 - Cl$	9,45	13,02	1000	55	9,05	
	"	"	"	1000	162	5,68	
	"	"	"	1000	73	8,17	7,63
12	$CF_3 - F$	9,25	17,42	1000	67	4,27	
	"	"	"	1000	7	7,84	6,06
13	$CH_3 - Br$	9,84	11,85	1000	280	6,85	
	"	"	"	466	126	7,03	6,94
14	$CHCl_2 - F$	8,45	17,42	82	1	6,09	
	"	"	"	78	9	2,89	
	"	"	"	66	1	5,79	5,27
15	$CF_3 - Cl$	9,25	13,02	1000	41	9,34	
	"	"	"	1000	91	7,01	8,18
16	$CH_2F - Br$	8,90	11,85	235	96	-	3,13
17	$CHCl_2 - Cl$	8,45	13,02	1657	68	7,39	
	"	"	"	1640	263	4,23	
	"	"	"	1636	244	4,40	5,34

Nr.	$R_1 - R_2$	$IP(R_1)$	$IP(R_2)$	R_1^+	R_2^+	x_n	x
18	$CH_2Cl - Br$	8,80	11,85	1320	139	7,56	
	"	"	"	1314	394	4,05	5,8
19	$CHF_2 - Br$	9,45	11,85	1000	300	-	5,3
20	$CH_3 - J$	9,84	10,46	117	339	-	-

$$\bar{x} = 6,64 \pm 0,3$$

Tab.II: Nach Gl.(20) berechnete Schwingungszahlen x für Molekülionen in denen ein Atom von einem größeren Molekülrest abgespalten wird.

Nr.	$R_1 - R_2$	$IP(R_1)$	$IP(R_2)$	R_1^+	R_2^+	x_n	x
1	$C_2H_5 - H$	8,4	13,598	215	21	-	3,4
2	$C_2H_5 - F$	8,4	17,42	22	1	4,24	
	"	"	"	57	2	4,59	4,4
3	$CH_2=CHCH_2 - F$	8,15	17,42	38	9	-	1,9
4	$CH_3CH_2CH_2 - F$	8,10	17,42	18	4	-	1,9
5	$(CH_3)_2CH - F$	7,5	17,42	12	3	-	1,6
6	$C_2H_5 - Cl$	8,4	13,02	978	113	4,92	
	"	"	"	721	26	7,58	6,2
7	$HC\equiv CCH_2 - Cl$	8,34	13,02	1000	75	-	5,8
8	$CH_2CN - Cl$	10,87	13,02	456	221	-	4,0
9	$H_2C=CHCH_2 - Cl$	8,15	13,02	1000	47	6,53	
	"	"	"	1000	9	10,06	8,2
10	$n-C_4H_9 - F$	8,01	17,42	53	2	4,22	
	"	"	"	54	2	4,24	4,2
11	$(CH_3)_2CH - Cl$	7,5	13,02	1000	4	10,01	
	"	"	"	1000	7	9,00	9,5
12	$CH_3CH_2CH_2 - Cl$	8,1	13,02	135	4	7,41	
	"	"	"	138	5	6,99	7,2
13	$CH_3OCH_2 - Cl$	6,95 ⁸⁸	13,02	1000	48	-	4,8
14	$CNCH_2CH_2 - Cl$	9,85	13,02	794	94	7,65	
	"	"	"	773	22	12,76	10,2

Nr.	$R_1 - R_2$	$IP(R_1)$	$IP(R_2)$	R_1^+	R_2^+	x_n	x
15	$(CH_3)_3C - Cl$	7,42	13,02	1000	4	9,82	
	"	"	"	1000	10	8,19	9,01
16	$H_3CCH_2CH(CH_3) - Cl$	7,93	13,02	997	24	7,51	
	"	"	"	882	3	11,46	9,49
17	$H_3CCH(CH_3)CH_2 - Cl$	8,35	13,02	40	1	8,30	
	"	"	"	24	9	2,21	
	"	"	"	12	4	2,47	4,33
18	$n-C_4H_9 - Cl$	8,01	13,02	62	13	3,22	
	"	"	"	73	3	6,57	4,89
19	$C_2H_5 - Br$	8,4	11,85	1000	90	7,00	
	"	"	"	619	101	5,27	6,14
20	$HC \equiv CCH_2 - Br$	8,34	11,85	1000	134	5,72	
	"	"	"	1000	128	5,85	5,79
21	$H_2C=CHCH_2 - Br$	8,15	11,85	1000	41	8,53	
	"	"	"	1000	90	6,43	
	"	"	"	1000	69	7,14	
	"	"	"	1000	78	6,82	7,23
22	$(CH_3)_2CH - Br$	7,5	11,85	1000	46	6,73	
	"	"	"	1000	23	8,25	7,49
23	$CH_3CH_2CH_2 - Br$	8,1	11,85	1000	44	8,21	
	"	"	"	1000	22	10,03	9,12
24	$n-C_4H_9 - Br$	8,01	11,85	1000	4	14,09	
	"	"	"	1000	57	7,31	
	"	"	"	1000	27	9,22	10,21
25	$CH_3CH(C_2H_5) - Br$	7,93	11,85	1000	23	9,39	
	"	"	"	1000	50	7,46	8,43
26	$(CH_3)_2CHCH_2 - Br$	8,35	11,85	1000	15	11,99	
	"	"	"	1000	46	8,80	10,40
27	$(CH_3)_3C - Br$	7,42	11,85	1000	35	7,16	
	"	"	"	1000	18	8,58	7,87
28	$C_2H_5 - J$	8,4	10,46	752	305	4,11	
	"	"	"	356	150	3,94	4,03
29	$(CH_3)_2CH - J$	7,5	10,46	1000	167	-	5,38

Nr.	$R_1 - R_2$	$IP(R_1)$	$IP(R_2)$	R_1^+	R_2^+	x_n	x
30	$CH_3CH_2CH_2 - J$	8,1	10,46	1000	139	7,72	
	"	"	"	1000	127	8,07	7,8
31	$(CH_3)_3C - J$	7,42	10,46	916	605	1,21	
	"	"	"	1000	110	6,43	3,8
32	$n-C_4H_9 - J$	8,01	10,46	1000	63	-	10,3

$$\bar{x} = 6,42 \pm 0,2$$

Tab.III: Nach Gl.(20) berechnete Schwingungszahlen für Molekülonen
R - OH, R - NH₂, R - SH und R - CN.

Nr.	$R_1 - R_2$	$IP(R_1)$	$IP(R_2)$	R_1^+	R_2^+	x_n	x
1	$CH_3 - OH$	9,84	13,17	134	10	-	8,9
2	$CD_3 - OH$	9,83	13,17	261	18	-	9,1
3	$C_2H_5 - NH_2$	8,4	11,4	74	20	-	4,2
4	$C_2H_5 - OH$	8,4	13,17	153	2	-	9,6
5	$CH_3 - SH$	9,84	10,5	96	51	9,74	
	"	"	"	137	121	1,91	
	"	"	"	115	66	8,55	6,7
6	$HC \equiv CCH_2 - OH$	8,34	13,17	302	15	6,57	
	"	"	"	328	27	5,47	
	"	"	"	84	3	7,29	6,4
7	$H_2C=CHCH_2 - NH_2$	8,15	11,4	83	22	-	3,96
8	$CNCH_2 - OH$	10,87 ₈₈	13,17	38	227	-	-
9	$HOCH_2 - CN$	8,14	14,2	56	119	-	-
10	$CH_2=CHCH_2 - OH$	8,15	13,17	51	5	4,84	
	"	"	"	77	10	4,25	4,55
11	$CH_3CH_2CH_2 - NH_2$	8,1	11,4	21	3	-	5,69
12	$(CH_3)_2CH - NH_2$	7,5	11,4	59	1	-	9,74
13	$CH_3CH_2CH_2 - OH$	8,1	13,17	47	5	-	4,61
14	$C_2H_5 - SH$	8,4	10,5	895	93	10,15	
	"	"	"	973	88	10,76	10,46
15	$H_2C=CHCH_2 - CN$	8,15	14,2	1000	132	-	3,65

Nr.	$R_1 - R_2$	IP(R_1)	IP(R_2)	R_1^+	R_2^+	x_n	x
16	$H_3CCH=CHCH_2 - OH$	7,71	13,17	83	18	2,86	
	"	"	"	131	6	5,76	4,31
17	$H_2C=C(CH_3)CH_2 - OH$	8,03	13,17	96	20	-	3,17
18	$(CH_3)_3C - NH_2$	7,42	11,4	58	1	-	9,46
19	$n-C_4H_9 - NH_2$	8,01	11,4	2	1	-	1,96
20	$H_3CCH_2CH(CH_3) - NH_2$	7,93	11,4	16	4	-	3,82
21	$(CH_3)_2CHCH_2 - NH_2$	8,35	11,4	8	3	-	3,15
22	$CH_3CH_2CH(CH_3) - OH$	7,93	13,17	65	3	-	6,06
23	$(CH_3)_3C - OH$	7,42	13,17	103	2	-	6,87
24	$CH_2Cl - CN$	8,80	14,2	110	76	-	0,77
25	$CH_3CH_2CH_2 - SH$	8,1	10,5	796	121	7,26	
	"	"	"	855	59	10,30	
	"	"	"	803	51	10,62	9,39
26	$(CH_3)_2CH - SH$	7,5	10,5	1000	54	-	8,67
27	$CH_3CH_2CH(CH_3) - OH$	7,93	13,17	176	8	-	6,09
28	$CNCH_2CH_2 - CN$	9,85	14,2	15	193	-	-
29	$n-C_4H_9 - CN$	8,01	14,2	30	132	-	-
30	$(CH_3)_2C(C_2H_5) - OH$	7,12	13,17	57	7	-	3,41
31	$(CH_3)_2CHCH(CH_3) - OH$	8,09	13,17	11	2	-	3,50
32	$(C_2H_5)_2CH - OH$	7,86	13,17	28	2	-	5,11
33	$(CH_3)_2CHCH_2 - SH$	8,35	10,5	240	32	-	8,79
34	$CH_3CH_2CH(CH_3) - SH$	7,93	10,5	901	59	-	9,71
35	$(CH_3)_3C - SH$	7,42	10,5	932	43	-	8,85
36	$n-C_4H_9 - SH$	8,01	10,5	187	43	-	5,43
37	$CF_3 - CN$	9,25	14,2	1000	65	-	7,14
38	$CF_3 - SH$	9,25	10,5	1000	212	-	12,24
39	$(CH_3)_3CCH_2 - SH$	8,33	10,5	23	23	-	-
40	$(CH_3)_2C(C_2H_5) - SH$	7,12	10,5	617	69	5,64	
	"	"	"	617	69	5,64	5,64
41	$(CH_3)_2CHCH_2CH_2 - SH$	8,60	10,5	59	9	9,42	
	"	"	"	96	30	5,83	7,63

$$\bar{x} = 6,36 \pm 0,46$$

Tab.IV: Nach Gl. (20) berechnete Schwingungszahlen $\times$ einfacher Methanderivate. $\sum R_n^+ = TI - M^+$.

Nr.	$R_1 - R_2$	IP(R_1)	IP(R_2)	$\sum R_n^+$	R_2^+	x_n	x
1	$CH_3 - H$	9,84	13,598	1165	34	-	10,98
2	$CD_3 - D$	9,83	13,602	1082	30	-	11,02
3	$CH_3 - Cl$	9,84	13,02	481	21	11,18	
	"	"	"	1220	81	9,69	10,48
4	$CH_2F - F$	8,90	17,42	1879	7	8,33	
	"	"	"	2586	22	7,10	7,72
5	$CHF_2 - H$	9,45	13,598	2586	72	-	9,82
6	$FCH_2 - Cl$	8,90	13,02	960	28	-	9,52
7	$ClCH_2 - F$	8,80	17,42	2751	13	-	7,82
8	$CF_3 - H$	9,25	13,598	2757	79	-	9,47
9	$CHF_2 - F$	9,45	17,42	2757	32	7,29	
	"	"	"	2143	7	9,36	8,36
10	$ClCH_2 - Cl$	8,80	13,02	1928	159	6,37	
	"	"	"	1748	45	9,34	7,94
11	$CHF_2 - Cl$	9,45	13,02	1562	55	10,44	
	"	"	"	1934	162	7,74	
	"	"	"	1533	73	9,50	9,22
12	$CF_3 - F$	9,25	17,42	1190	7	-	8,82
13	$CH_3 - Br$	9,84	11,85	1854	280	10,17	
	"	"	"	1067	126	11,49	10,83
14	$CHCl_2 - F$	8,45	17,42	1879	1	10,42	
	"	"	"	2207	9	7,61	
	"	"	"	1958	1	10,48	9,50
15	$CF_3 - Cl$	9,25	13,02	1431	41	10,39	
	"	"	"	1598	91	8,38	9,38
16	$CH_2F - Br$	8,90	11,85	833	96	-	7,52
17	$CHCl_2 - Cl$	8,45	13,02	2389	68	8,23	
	"	"	"	2871	263	5,53	
	"	"	"	2850	244	5,68	6,48
18	$CHF_2 - Br$	9,45	11,85	2164	300	-	8,72

Nr.	$R_1 - R_2$	$IP(R_1)$	$IP(R_2)$	$\sum R_n^+$	R_2^+	x_n	x
19	$CH_2Cl - Br$	8,80	11,85	2315	139	9,45	
	"	"	"	2518	394	6,23	7,84
20	$CH_3 - J$	9,84	10,46	738	339	-	9,95
21	$CF_3 - J$	9,25	10,46	2368	956	-	7,38

$$\bar{x} = 8,93 \pm 0,28$$

Tab.V: Nach Gl.(20) berechnete Schwingungszahlen x für Molekülonen
 $R - N(CH_3)_2$, $R - NF_2$ und $R - NO_2$.

Nr.	$R_1 - R_2$	$IP(R_1)$	$IP(R_2)$	R_1^+	R_2^+	x_n	x
1	$CH_3 - N(CH_3)_2$	9,84	9,42 ⁸⁸	337	77	-	-
2	$CH_3 - NF_2$	9,84	11,8 ⁸⁹	1000	4	-	30,39
3	$C_2H_5 - N(CH_3)_2$	8,4	9,42	80	248	-	-
4	$C_2H_5 - NO_2$	8,4	9,78	1000	38	-	21,5
5	$C_2H_5 - NF_2$	8,4	11,8	1000	4	-	16,25
6	$(CH_3)_2CH - NO_2$	7,5	9,78	1000	33	-	12,85
7	$CH_3CH_2CH_2 - NO_2$	8,1	9,78	1000	43	-	16,69
8	$CNCH_2CH_2 - N(CH_3)_2$	9,84	9,42	85	44	-	-
9	$(CH_3)_3C - NO_2$	7,42	9,78	898	19	-	13,96

$$\bar{x} = 18,61 \pm 2,65$$

Tab.VI: Nach Gl.(20) berechnete Schwingungen für substituierte Äthane,
 Spaltung einer C-C-Bindung.

Nr.	$R_1 - R_2$	$IP(R_1)$	$IP(R_2)$	R_1^+	R_2^+	x_n	x
1	$CH_3 - CH_2NH_2$	9,84	6,31	100	1000	-	5,18
2	$CH_3 - CH_2F$	9,84	8,90	30	345	-	24,32
3	$CH_3 - CH_2CN$	9,84	10,87	86	41	-	7,44
4	$HC \equiv CCH_2 - CH_3$	8,34	9,84	761	51	-	16,34
5	$C_2H_5 - CH_2NH_2$	8,4	6,31	30	1000	-	12,26

Nr.	$R_1 - R_2$	IP(R_1)	IP(R_2)	R_1^+	R_2^+	x_n	x
6	$CH_3 - CHF_2$	9,84	9,45	63	1000	-	68,3
7	$C_2H_5 - CH_2OH$	8,4	8,14	171	1000	-	56,1
8	$H_2NCH_2 - CH_2OH$	6,31	8,14	1000	69	-	10,4
9	$C_2H_5 - CH_2F$	8,4	8,90	1000	89	-	41,8
10	$CH_3 - CH_2Cl$	9,84	8,80	81	320	12,30	
	"	"	"	11	349	30,95	21,6
11	$FCH_2 - CH_2OH$	8,90	8,14	25	1000	-	41,3
12	$C_2H_5 - CH_2CN$	8,4	10,78	624	45	-	10,2
13	$HC \equiv CCH_2 - CH_2OH$	8,34	8,14	464	379	-	-
14	$C_2H_5 - CH_2CH=CH_2$	8,4	8,15	267	453	-	17,5
15	$C_2H_5 - CH(CH_3)_2$	8,4	7,5	456	1000	6,93	
	"	"	"	460	1000	6,85	6,8
16	$(CH_3)_3C - CH_3$	7,42	9,84	1000	53	-	10,4
17	$C_2H_5 - CH_2CH_2CH_3$	8,4	8,1	243	1000	38,9	
	"	"	"	247	1000	38,45	38,5
18	$CH_3 - CH_2CH_2CH_2CH_3$	9,84	8,01	39	127	-	5,7
19	$CH_3CH_2CH_2 - CH_2NH_2$	8,1	6,31	12	1000	17,71	
	"	"	"	18	1000	16,09	16,9
20	$(CH_3)_2CH - CH_2NH_2$	7,5	6,31	16	1000	-	23,8
21	$CH_3CH_2CH_2 - CH_2OH$	8,1	8,14	648	694	-	-
	"	"	"	594	1000	-	-
22	$CH_3CH_2 - CH_2OCH_3$	8,4	6,95	178	1000	9,11	
	"	"	"	81	1000	13,26	11,1
23	$(CH_3)_2CH - CH_2OH$	7,5	8,14	1000	668	4,93	
	"	"	"	1000	597	6,30	
	"	"	"	1000	428	10,36	7,0
24	$CH_3OCH_2 - CH_2OH$	6,95	8,14	1000	257	8,60	
	"	"	"	1000	156	11,76	9,6
25	$CH_3CH_2CH_2 - CH_2F$	8,1	8,90	1000	79	26,95	
	"	"	"	1000	173	18,63	22,7
26	$C_2H_5 - CH_2Cl$	8,4	8,80	407	70	37,84	
	"	"	"	455	64	42,16	40,0
27	$ClCH_2 - CH_2OH$	8,80	8,14	55	1000	37,2	
	"	"	"	60	1000	36,09	36,6

Nr.	$R_1 - R_2$	$IP(R_1)$	$IP(R_2)$	R_1^+	R_2^+	x_n	x
28	$HC \equiv CCH_2 - CH_2CH_2CH_3$	8,34	8,1	476	513	2,56	
	"	"	"	276	415	13,97	8,27
29	$HC \equiv CCH_2 - CH(CH_3)_2$	8,34	7,5	671	790	-	1,54
30	$H_3CCH_2CH_2 - CH_2CN$	8,1	10,87	993	81	-	8,52
31	$CH_3CH_2 - CH_2CH_2CN$	8,4	9,85	217	503	-	-
32	$CF_3 - CH_3$	9,25	9,84	1000	37	53,32	
	"	"	"	1000	91	38,77	
	"	"	"	1000	165	29,14	40,41
33	$H_3CCH=CHCH_2 - C_2H_5$	7,71	8,4	1000	341	12,55	
	"	"	"	1000	277	14,98	13,77
34	$H_3C=C(CH_3)CH_2 - C_2H_5$	8,03	8,4	427	283	-	9,13
35	$H_2C=CHCH_2 - CH(CH_3)_2$	8,15	7,5	722	1000	-	3,92
36	$H_2C=CHCH_2 - CH_2CH_2CH_3$	8,15	8,1	1000	589	-	-
37	$H_3CCH=CHCH_2 - CH_2OH$	7,71	8,14	1000	600	-	9,41
38	$(CH_3)_3C - C_2H_5$	7,42	8,4	981	477	-	5,81
39	$C_2H_5CH(CH_3) - C_2H_5$	7,93	8,4	1000	596	8,99	
	"	"	"	1000	617	8,39	8,69
40	$n-C_4H_9 - CH_2NH_2$	8,01	6,31	6	1000	-	21,45
41	$n-C_4H_9 - CH_2OH$	8,01	8,14	239	777	-	-
	"	"	"	267	454	-	-
	"	"	"	215	689	-	-
	"	"	"	294	448	-	-
42	$H_3COCH_2 - CH(CH_3)_2$	6,95	7,5	1000	82	-	32,84
43	$(CH_3)_2CHCH_2 - CH_2OH$	8,35	8,14	588	714	7,62	
	"	"	"	305	612	27,34	17,48
44	$C_2H_5CH(CH_3) - CH_2OH$	7,93	8,14	109	349	-	
	"	"	"	990	593	19,61	
	"	"	"	1000	540	23,58	21,59
45	$(CH_3)_3C - CH_2OH$	7,42	8,14	1000	85	26,62	
	"	"	"	1000	229	15,92	21,27
46	$n-C_3H_7 - CH_2OCH_3$	8,1	6,95	16	1000	27,01	
	"	"	"	24	1000	24,36	25,69
47	$n-C_4H_9 - CH_2CN$	8,01	10,87	298	99	-	3,61

Nr.	$R_1 - R_2$	IP(R_1)	IP(R_2)	R_1^+	R_2^+	x_n	x
48	$ClCH_2 - CH_2CN$	8,80	10,87	1427	30	18,28	
	"	"	"	1386	12	22,48	20,38
49	$(CH_3)_2CH - CH_2Cl$	7,5	8,80	1000	62	17,39	
	"	"	"	1000	60	17,60	
	"	"	"	1000	95	14,73	16,57
50	$n-C_3H_7 - CH_2Cl$	8,1	8,80	317	89	15,32	
	"	"	"	305	52	21,34	18,3
51	$n-C_4H_9 - CH_2C-CH$	8,01	8,34	300	617	-	-
52	$n-C_3H_7 - CH_2CH_2CN$	8,1	9,85	297	681	-	-
53	$(CH_3)_2CHCH_2 - CH_2CN$	8,35	10,87	272	67	-	5,3
54	$(CH_3)_2CH - CH_2CH_2CN$	7,5	9,85	457	255	-	2,1
55	$Cl_2CH - CH_3$	8,45	9,84	213	32	12,44	
	"	"	"	5	11	-	12,44
56	$H_2C=CHCH_2 - n-C_4H_9$	8,15	8,01	1000	268	-	-
57	$H_2C=CHCH_2 - CH(CH_3)C_2H_5$	8,15	7,93	1000	954	-	-
58	$H_2C=C(CH_3)CH_2 - CH(CH_3)_2$	8,03	7,5	221	576	-	14,0
59	$H_3CCH=CHCH_2 - CH(CH_3)_2$	7,71	7,5	821	789	-	-
60	$H_3CCH=CHCH_2 - n-C_3H_7$	7,71	8,1	1000	215	-	31,1
61	$H_2C=CHCH_2 - C(CH_3)_3$	8,15	7,42	535	1000	-	6,6
62	$H_3CH=CHCH(CH_3) - C_2H_5$	7,34	8,4	1000	169	-	13,1
63	$H_2C=CHCH_2 - CH_2CH(CH_3)_2$	8,15	8,35	817	436	-	25,9
64	$(CH_3)_2C=CHCH_2 - C_2H_5$	7,34	8,4	1000	133	-	14,6
65	$F_3C - CH_2OH$	9,25	8,14	92	1000	-	18,6
66	$(CH_3)_2CH - CH(CH_3)CH_2CH_3$	7,5	7,93	1000	714	6,04	
	"	"	"	996	715	5,95	5,99
67	$(CH_3)_3C - CH(CH_3)_2$	7,42	7,55	1000	712	19,56	
	"	"	"	1000	754	16,26	17,91
68	$(CH_3)_2CH - CH_2CH(CH_3)_2$	7,5	8,35	1000	676	-	3,65
69	$(C_2H_5)_2CH - C_2H_5$	7,86	8,4	464	242	9,97	
	"	"	"	441	260	7,95	8,87
70	$CH_3CH_2CH(CH_3) - n-C_3H_7$	7,93	8,1	471	1000	-	-
	"	"	"	472	1000	-	-
71	$(CH_3)_2CHCH_2 - n-C_3H_7$	8,35	8,1	200	769	44,31	
	"	"	"	257	1000	44,69	44,5

Nr.	$R_1 - R_2$	$IP(R_1)$	$IP(R_2)$	R_1^+	R_2^+	x_n	x
72	$CF_3 - CH_2F$	9,25	8,90	379	424	-	2,91
73	$(C_2H_5)_2CH - CH_2OH$	7,68	8,14	406	127	33,2	
	"	"	"	300	250	5,2	
	"	"	"	301	242	6,23	
	"	"	"	306	296	0,95	11,40
74	$(CH_3)_2C(C_2H_5) - CH_2OH$	7,12	8,14	809	222	-	9,66
75	$n-C_4H_9 - CH_2Cl$	8,01	8,80	189	136	3,5	
	"	"	"	194	78	9,69	6,59
76	$(CH_3)_2CHCH_2 - CH_2Cl$	8,35	8,80	77	41	12,01	
	"	"	"	299	65	29,07	20,54
77	$(CH_3)_3CCH_2 - CH(CH_3)_2$	8,33	7,5	8	231	-	32,04
78	$(CH_3)_2CH - C(CH_3)_2C_2H_5$	7,5	7,12	1000	453	-	-
	"	"	"	228	4	-	-
79	$CF_3 - CH_2Cl$	9,25	8,80	111	184	10,13	
	"	"	"	1000	23	-	10,13
80	$(CH_3)_3C - CH(CH_3)CH(CH_3)_2$	7,42	8,09	1000	148	-	22,1
81	$(CH_3)_3C - CH_2C(CH_3)_3$	7,42	8,33	1000	19	-	34,26
82	$CHCl_2 - CHCl_2$	8,45	8,80	1640	198	52,09	
	"	"	"	1550	144	58,55	
	"	"	"	1622	103	67,92	59,52
83	$CCl_3 - CH_3$	8,28	9,84	367	48	-	11,78
84	$CHCl_2 - CHF_2$	8,45	9,45	1666	124	-	23,22
85	$(CH_3)_2CHCH_2 - CH_2C\equiv CH$	8,35	8,34	398	579	-	313

$$\bar{x} = 18,42 \pm 1,64$$

Tab.VII: Nach Gl.(20) berechnete Schwingungszahlen für Äther und Thio-
äther, Spaltung einer Ätherbindung.

Nr.	$R_1 - R_2$	$IP(R_1)$	$IP(R_2)$	R_1^+	R_2^+	x_n	x
1	$CH_3 - OCH_3$	9,84	9,2 ⁸⁶	573	70	-	-
	"	"	"	241	34	-	-
2	$CH_3C - C_2H_5$	9,2	8,4 ⁸⁶	199	490	-	9,91
3	$CH_3 - OC_2H_5$	9,84	9,11	250	1000	-	17,98

Nr.	$R_1 - R_2$	IP(R_1)	IP(R_2)	R_1^+	R_2^+	x_n	x
4	$\text{CH}_3 - \text{SCH}_3$	9,84	8,06	213	1000	7,75	
	"	"	"	185	1000	8,46	8,11
5	$\text{CH}_3\text{O} - \text{CHCH}=\text{CH}_2$	9,2	8,15	59	1000	23,36	
6	$(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{OCH}_3$	7,5	9,2	298	185	-	2,33
7	$(\text{CH}_3)_2\text{CHO} - \text{CH}_3$	9,2	9,84	1000	245	-	20,38
8	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{OCH}_3$	8,1	9,2	45	28	3,73	
	"	"	"	36	20	4,62	4,11
9	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} - \text{CH}_3$	9,2	9,84	7	143	-	-
	"	"	"	10	42	-	-
10	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} - \text{C}_2\text{H}_5$	9,11	8,4	375	395	0,64	
	"	"	"	390	405	0,47	0,55
11	$\text{CH}_3\text{S} - \text{C}_2\text{H}_5$	8,06	8,4	433	216	16,83	
	"	"	"	390	171	19,95	
	"	"	"	413	194	18,29	18,38
12	$\text{H}_3\text{COCH}_2 - \text{OCH}_3$	6,95	9,2	1000	126	7,39	
	"	"	"	1000	117	7,65	
	"	"	"	1000	126	7,39	7,48
13	$\text{CH}_3\text{O} - \text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	9,2	8,03	91	497	-	12,48
14	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O} - \text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	9,11	8,15	104	1000	-	20,53
15	$\text{CH}_3\text{O} - \text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	9,2	8,35	30	19	-	-
16	$n\text{-C}_4\text{H}_9 - \text{OCH}_3$	8,01	9,2	22	17	-	
	"	"	"	18	25	-	1,83
17	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O} - \text{CH}_3$	9,22	9,84	2	24	-	-
	"	"	"	1	117	-	-
18	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3) - \text{OCH}_3$	7,93	9,2	53	117	-	-
19	$(\text{CH}_3)_3\text{C} - \text{OCH}_3$	7,42	9,2	265	21	-	11,79
20	$(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{OC}_2\text{H}_5$	7,5	9,11	319	1000	-	-
21	$(\text{CH}_3)_2\text{CHO} - \text{C}_2\text{H}_5$	9,2	8,4	55	167	-	12,21
22	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{SCH}_3$	8,1	8,06	191	206	15,27	
	"	"	"	158	196	43,53	29,4
23	$(\text{CH}_3)_2\text{CH} - \text{SCH}_3$	7,5	8,06	893	491	-	8,31
24	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2 - \text{OC}_2\text{H}_5$	8,03	9,11	398	42	-	17,82
25	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	8,1	9,20	1000	54	22,92	
	"	"	"	1000	32	27,03	24,98

Nr.	$R_1 - R_2$	$IP(R_1)$	$IP(R_2)$	R_1^+	R_2^+	x_n	x
26	$(CH_3)_3C - OC_2H_5$	7,42	9,11	340	27	-	12,35
27	$n-C_4H_9 - OC_2H_5$	8,01	9,11	226	61	10,18	
	"	"	"	244	81	8,57	9,37
28	$n-C_4H_9O - C_2H_5$	9,22	8,4	78	254	12,68	
	"	"	"	37	563	29,23	20,96
29	$(CH_3)_2CH - OCH(CH_3)_2$	7,5	9,20 ⁸⁶	522	101	8,04	
	"	"	"	517	95	8,29	
	"	"	"	389	111	6,14	
	"	"	"	407	106	6,59	7,27
30	$C_2H_5CH(CH_3) - OC_2H_5$	7,93	9,11	100	1000	-	-
31	$(CH_3)_2CHCH_2 - OC_2H_5$	8,35	9,11	134	53	-	10,65
32	$(CH_3)_3C - SCH_3$	7,42	8,06	1000	68	32,49	
	"	"	"	1000	83	30,08	
	"	"	"	1000	67	32,67	31,75
33	$n-C_4H_9 - SCH_3$	8,01	8,06	139	226	-	-
	"	"	"	132	270	-	-
34	$(CH_3)_2CHCH_2 - SCH_3$	8,35	8,06	458	436	-	-
35	$CH_3CH_2CH_2O - n-C_4H_9$	9,20	8,01	33	847	-	23,43
36	$CH_3CH_2CH_2 - OCH_2CH_2CH_2CH_3$	8,1	9,22 ⁸⁶	1000	236	-	11,15
37	$n-C_4H_9O - CH_2C(CH_3)=CH_2$	9,22	8,03	60	853	-	19,04
38	$n-C_4H_9O - n-C_4H_9$	9,22	8,01	17	1000	28,96	
	"	"	"	13	1000	30,87	29,92
39	$(CH_3)_3C - OCH(CH_3)_2$	7,42	9,20	1000	438	-	3,84

$$\bar{x} = 14,39 \pm 1,62$$

Tab.VIII: Nach Gl.(20) berechnete Schwingungszahlen für die Bindungsspaltung an einer benachbarten C=C-Doppelbindung.

Nr.	$R_1 - R_2$	$IP(R_1)$	$IP(R_2)$	R_1^+	R_2^+	x_n	x
1	$H_2C=CH - H$	9,45	13,598	623	39	-	7,61
2	$D_2C=CD - D$	9,45	13,602	618	53	-	6,75

Nr	$R_1 - R_2$	IP(R_1)	IP(R_2)	R_1^+	R_2^+	x_n	x
3	$H_2C=CH - F$	9,45	17,42 ₉₁	599	9	-	6,
4	$H_2C=CH - C\equiv CH$	9,45	11,96	18	33	-	-
	"	"	"	29	37	-	-
5	$H_2C=CH - C_2H_5$	9,45	8,4	249	117	-	-
	"	"	"	190	106	-	-
	"	"	"	251	125	-	-
	"	"	"	309	131	-	-
6	$H_2C=CH - CH_2NH_2$	9,45	6,31	178	1000	-	4,
7	$H_2C=CH - CH_2OH$	9,45	8,14	190	324	3,58	2,
	"	"	"	452	603	1,93	2,
8	$H_2C=CH - CH_2F$	9,45	8,90	136	160	-	2,
	"	"	"	211	154	-	-
9	$H_2C=CH - Cl$	9,45	13,02	669	30	9,69	8,5
	"	"	"	1000	105	7,03	17,4
10	$H_2C=CH - CH_2CN$	9,45	10,87	374	28	-	1,4
11	$H_2C=CHCH_2 - CH=CH_2$	8,15	9,45	635	509	-	-
12	$H_2C=CH - CH_2CH_2CH_3$	9,45	8,1	323	41	-	-
13	$H_2C=CH - CH(CH_3)_2$	9,45	7,5	303	39	-	-
14	$H_2C=CH - CH_2OCH_3$	9,45	6,95	210	524	-	2,
15	$H_2C=CH - CH_2Cl$	9,45	8,80	122	82	-	-
	"	"	"	58	57	-	-
16	$H_2C=CH - C(CH_3)_3$	9,45	7,42	227	71	-	-
17	$H_2C=CH - CH(CH_3)C_2H_5$	9,45	7,93	476	26	-	-
18	$H_2C=CH - CH_2CH(CH_3)_2$	9,45	8,35	328	20	-	-
19	$H_2C=CH - CF_3$	9,45	9,25	406	372	-	-
20	$H_2C=CH - CH_2C(CH_3)_2$	9,45	8,33	141	2	-	-
21	$H_2C=CH - C(CH_3)_2C_2H_5$	9,45	7,12	348	29	-	-
22	$H_2C=CH - Br$	9,45	11,85	1000	60	12,43	9,6
	"	"	"	1000	173	7,75	-
	"	"	"	1000	137	8,78	-

$$\bar{x} = 7,91 + 1,6$$

Tab.IX: Nach Gl.(20) berechnete Schwingungszahlen $\times$ für Molekülonen, in denen die Bindungsspaltung an einer Carbonylgruppe erfolgt.

Nr.	$R_1 - R_2$	$IP(R_1)$	$IP(R_2)$	R_1^+	R_2^+	x_n	x
1	HCO - NH ₂	9,83	11,4	295	102	-	7,17
2	HCO - OH	9,83	13,17	943	103	7,57	
	"	"	"	1000	171	6,04	6,81
3	CH ₃ - COCH ₃	9,84	8,05	305	1000	5,91	
	"	"	"	145	1000	9,62	7,77
4	CH ₃ CO - NH ₂	8,05	11,4	746	87	-	6,18
5	CH ₃ CO - OH	8,05	13,17	990	12	-	8,96
6	HOCH ₂ - CHO	8,14	9,83	1000	404	-	4,80
7	(CH ₃) ₂ CH - CHO	7,5	9,83	248	165	1,51	
	"	"	"	1000	231	5,31	3,41
8	CH ₃ CH ₂ CH ₂ - CHO	8,1	9,83	801	549	1,95	
	"	"	"	786	94	10,97	
	"	"	"	786	538	1,96	4,96
9	CH ₃ CO - Cl	8,05	13,02	1000	144	9,55	
	"	"	"	1000	81	5,23	7,39
10	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ - CHO	8,35	9,83	224	635	-	-
11	n-C ₄ H ₉ - CHO	8,01	9,83	313	772	-	
	"	"	"	275	748	-	-
12	(CH ₃) ₃ C - CHO	7,42	9,83	1000	395	-	3,30
13	CH ₃ CO - N(CH ₃) ₂	8,05	9,42	525	1000	-	
	"	"	"	479	1000	-	-
14	CH ₃ CO - CH ₂ Cl	8,05	8,80	1000	126	-	23,25
15	CH ₃ CO - C(CH ₃) ₃	8,05	7,42	373	1000	-	12,10
16	(C ₂ H ₅) ₂ CH - CHO	7,86	9,83	249	186	-	1,30
17	CH ₃ CO - CH(CH ₃)C ₂ H ₅	8,05	7,93	1000	296	-	-
18	CH ₃ CO - n-C ₄ H ₉	8,05	8,01	1000	422	-	
	"	"	"	1000	416	-	-
19	CH ₃ CO - Br	8,05	11,85	1000	249	-	3,59

$$\bar{x} = 7,21 \pm 1,44$$

Tab.X: Nach Gl.(20) berechnete Schwingungszahlen $\bar{x}$ für Molekülionen,
mit dem Strukturelement $-\text{CO}-\text{O}-$, Spaltung einer Estergruppe.

Nr.	$R_1 - R_2$	$\text{IP}(R_1)$	$\text{IP}(R_2)$	R_1^+	R_2^+	x_n	$\bar{x}$
1	$\text{HCO} - \text{OC}_2\text{H}_5$	9,83	9,11	535	278	-	
	"	"	"	795	326	-	
	"	"	"	658	287	-	-
2	$\text{CH}_3\text{CO} - \text{OCH}_3$	8,05	9,2	1000	36	24,89	
	"	"	"	1000	37	24,69	
	"	"	"	1000	34	25,32	24,8
3	$\text{HCO} - \text{OCH}(\text{CH}_3)_2$	9,83	9,20	278	99	-	-
4	$\text{CH}_3\text{CO} - \text{OC}_2\text{H}_5$	8,05	9,11	1000	155	15,07	
	"	"	"	1000	144	15,66	
	"	"	"	1000	134	16,25	
	"	"	"	1000	135	16,19	
	"	"	"	1000	146	15,56	15,2
5	$\text{HCO} - \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	9,83	9,2	414	51	-	
	"	"	"	80	42	-	-
6	$\text{HCO} - \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	9,83	9,22	172	55	-	
	"	"	"	527	68	-	-
7	$\text{CH}_3\text{CO} - \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	8,05	9,20	1000	42	23,74	
	"	"	"	1000	50	22,43	
	"	"	"	1000	50	22,43	22,8
8	$\text{CH}_3\text{CO} - \text{OCH}(\text{CH}_3)_2$	8,05	9,20	1000	77	19,20	
	"	"	"	1000	68	20,13	
	"	"	"	1000	104	16,95	18,76
9	$\text{CH}_3\text{CO} - \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	8,05	9,22	1000	152	13,88	
	"	"	"	1000	125	15,32	
	"	"	"	1000	112	16,13	15,1

$$\bar{x} = 19,49 \pm 1,94$$

Literaturverzeichnis.

1. H.M.ROSENSTOCK, M.B.WALLENSTEIN, A.L.WAHRHAFTIG, H.EYRING, Proc.Natl.Sci. U.S., 38, 667 (1952)
2. M.L.VESTAL, J.Chem.Phys. 43, 1356 (1965)
3. G.LOEW, M.CHADWICK, D.SMITH, Org.Mass Spectrom.(1973), 1241
4. L.FRIEDMAN, F.A.LONG, M.WOLFSBERG, J.Chem.Phys.27, 613 (1957)
5. B.STEINER, C.F.GIESE, M.G.INGHRAM, J.Chem.Phys.34, 189 (1960)
6. D.H.WILLIAMS, J.HOWE, Principles of Organic Mass Spectrometry, McGraw Hill, London (1972)
7. J.HOWE, D.H.WILLIAMS, J.Am.Chem.Soc.91, 7137 (1969)
8. A.G.HARRISON, Topics in Org.Mass Spectrom.Vol.8, 121, Wiley-Interscience, New York (1970)
9. F.W.McLAFFERTY, Chem.Comm.78 (1966)
10. H.BUDZIKIEWICZ, C.DJERASSI, D.H.WILLIAMS, Mass Spectrometry of Organic Compounds, Holden Day, San Francisco (1967)
11. J.LENNARD-JONES, J.A.POPLE, Disc.Faraday Soc.10, 9 (1951)
12. C.KRIER, J.C.LORQUET, A.BERLIGIN, Org.Mass Spectrom.Vol.8, 387 (1974)
13. M.HATADA, K.HIROTA, Bull.Chem.Soc.Japan, 38, 599 (1965)
14. H.J.SVEC, G.A.JUNK, J.Am.Chem.Soc.89, 790 (1967)
15. H.BUDZIKIEWICZ, R.PESCH, Org.Mass Spectrom.Vol.8, 865 (1974)
16. T.W.BENTLEY, R.W.A.JOHNSTONE, F.A.MELLON, J.Chem.Soc.(B), 1800 (1971)
17. T.W.BENTLEY, R.W.A.JOHNSTONE, Adv.in Phys.Org.Chem.Vol.8, 151 (1970)
18. J.HOWE, D.H.WILLIAMS, J.Am.Chem.Soc.90, 5461 (1968)
19. J.A.GILPIN, F.W.McLAFFERTY, Anal.Chem.29, 990 (1957)
20. J.L.FRANKLIN, J.G.DILLARD, H.M.ROSENSTOCK, T.H.HERRON, K.DRAXL, F.H.FIELD, Ionization Potentials, Appearance Potentials and Heats of Formation of Gaseous Positive Ions, United States States Department of Commerce, NSRDS (1969)
21. F.H.FIELD, J.L.FRANKLIN, Electron Impact Phenomena and the Property of Gaseous Ions, Academic Press, New York (1957)

22. J.D.McKINLEY, J.Chem.Phys.40, 120 (1964)
23. J.DIEKMANN, J.B.THOMSON, C.DJERASSI, J.Org.Chem.34, 3147 (1969)
24. G.REMBERG, G.SPITELLER, Chem.Ber.Jahrg.103, 3640 (1970)
25. H.E.AUDIER, Org.Mass Spectrom.2 (3) 283 (1969)
26. A.G.HARRISON, Org.Mass Spectrom.Vol.5, 1313 (1971)
27. F.W.McLAFFERTY, Mass Spectrometry of Organic Ions, Academic Press, New York (1963) S.5ff
28. F.W.McLAFFERTY, Topics in Org.Mass Spectrom.Vol.8, 228, Wiley-Interscience (1970)
29. K.BIEMANN, Mass Spectrometry, Organic Chemical Applications, McGraw Hill, New York (1962) S.46ff
30. W.A.CHUPKA, J.BERKOWITZ, J.Chem.Phys.32, 1546 (1960)
31. W.A.CHUPKA, J.Chem.Phys.30, 191 (1959)
32. H.KIENITZ, Massenspektrometrie, Verlag Chemie, Weinheim Bergstr. (1968) S.440ff
33. H.SCHWARZ, F.BOHLMANN, Org.Mass Spectrom.Vol.7, 1197 (1973)
34. D.P.STEVENSON, Disc.Faraday Soc.10, 35 (1951)
35. F.W.McLAFFERTY, T.WACHS, C.LIFSHITS, G.INNORTA, P.IRVING, J.Am.Chem.Soc.92, 6867 (1970)
36. J.E.COLLIN, M.J.FRANKLIN, D.HYATT, Bull.Soc.Roy.Sci.Liège, 36, 318 (1967)
37. F.A.ELDER, C.F.GIESE, B.STEINER, M.G.INGHRAM, J.Chem.Phys.36, 3292 (1962)
38. A.KROPF, thesis University of Utah (1954), W.A.CHUPKA, J.Chem.Phys.30, 191 (1959)
39. E.STENHAGEN, S.ABRAHAMSSON, F.W.McLAFFERTY, Atlas of Mass Spectral Data, Interscience Publishers, New York (1969)
40. K.BIEMANN, Mass Spectrometry, Organic Chemical Applications, McGraw Hill, New York (1962) S.151
41. H.A.STAAB, Einführung in die theoretische organische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim Bergstr. (1964) S.270
42. P.NOUNON, Advances in Mass Spectrometry, Vol.4, 551 (1968)
43. Y. YUKAWA, Handbook of Organic Structural Analysis, Benjamin. New York (1965)

44. L.J.BELLAMY, The Infrared Spectra of Complex Molecules, Chapman and Hall, London (1975)
45. T.L.COTTRELL, The Strenghts of Chemical Bonds, Butterworth Scientific Publications, London (1958)
S.W.BENSON, J.Chem.Educ.42, 502 (1965) (berechneter Wert)
46. D.G.J.KINGSTON, J.T.BURSEY, M.BURSEY, Chem.Rev.74, 215 (1974)
47. F.P.BOER, T.W.SHANNON, F.W.McLAFFERTY, J.Am.Chem.Soc.90,7239 (1968)
48. J.S.SMITH, F.W.McLAFFERTY, Org.Mass Spectrom.5, 483 (1971)
49. H.FRITZ, H.BUDZIKIEWICZ, C.DJERASSI, Chem.Ber.99, 35 (1966)
50. J.K.McLEOD, C.DJERASSI, J.Am.Chem.Soc.89, 5182 (1967)
51. J.HOWE, D.H.WILLIAMS, D.G.J.KINGSTON, H.P.TANNENBAUM, J.Chem. Soc.B, 439 (1969)
52. F.W.McLAFFERTY, T.WACHS, J.Am.Chem.Soc.89, 5043 (1967)
53. R.W.TAFT in Steric Effects in Organic Chemistry, J.Wiley Inc. New York (1956)
54. W.CARPENTER, A.M.DUFFIELD, C.DJERASSI, Org.Mass Spectrom.2, 317 (1969)
55. G.SPITTELLER, M.SPITTELLER-FRIEDMANN, Monatsh.Chem.95, 257 (1964)
56. R.C.BINGHAM, J.Am.Chem.Soc.97, 6743 (1975)
57. R.HOFFMANN, L.RADOM, J.A.POPLE, P.vR.SCHLEYER, W.J.HEHRE, L.SALEM, J.Am.Chem.Soc.94, 6221 (1972)
58. P.R.WELLS in Progress Phys.Org.Chem. Interscience Publishers, New York, Vol.6, 127 (1968)
59. M.C.R.SYMONS, J.Chem.Soc.2276 (1965)
60. W.REPPE und Mitarbeiter, Liebigs Ann.Chem.596, 188 (1955)
61. F.L.M.PATTINSON, S.B.D.HUNT, J.B.STOTHERS, J.Org.Chem.21, 883 (1956)
62. N.KORNBLUM, H.E.UNGNADE, Org.Synth. Coll.Vol.4, 724 (1963)
Wiley, London (1959)
63. H.KRÖPER in Houben-Weyl, Methoden der org. Chemie, Sauerstoffverbindungen I, 6/2, 782, Thieme, Stuttgart (1955)
64. T.PURDIC, J.C.IRVINE, J.Org.Chem.79, 57 (1901)
H.B.WOOD, R.ALLERTON, H.W.DIEHL, H.G.FLETCHER, J.Org.Chem. 20, 880 (1955)

65. L.HENRY, Bull.Acad.roy.Belgique (3) 35, 360 (1898)
66. L.HENRY, Comptes rendus de l'Academie des Sciences 102, 369
67. EGRYSZKIEWICZ-TROCHINOWSKI, Rec.trav.Chim.66, 413 (1947)
68. H.A.BRUSON (Resinous Products, Chem. Co) US 2,390,918 (1945)
(Chem.Abstr.40P, 2487)
69. H.LAPIN, V.ARSENIJEVIC, A.HOREAU, Bull.soc.chim.France, 1700
(1960)
70. R.FITTIG, K.T.STRÖM, Liebigs Ann.Chem.267, 200 (1891)
71. M.H.PALOMAA, Annal.Acad.Scient.Fennicae, A3, 2, 1 (Chem. Zentralbl.1913 II, 1959)
72. M.SHEHAN, R.J.SPANGLER, M.IKEDA, C.DJERASSI, J.Org.Chem.36
1796 (1871)
73. S.HAUPTMANN, K.HIRSCHBERG, J.Prakt.Chem. 34, 262 (1966)
74. B.HELFERICH, W.KLEIN, Liebigs Ann.Chem.450, 225 (1926)
75. H.GUEST, J.Am.Chem.Soc.69, 301 (1947)
76. H.HUNSDIECKER, C.HUNSDIECKER, Ber.Deut.Chem.Ges.75, 294(1942)
77. R.WILLSTÄTTER, W.KAHN, Ber.Deut.Chem.Ges.37, 1853 (1904)
78. F.L.M.PATTINSON, J.B.STOTHERS, R.G.WOOLWORD, J.Am.Chem.Soc.
78, 2255 (1956)
79. M.MÜHLSTAEDT, B.SCHULZE, J.Prakt.Chem.313, 754 (1971)
T.A.MOLENAAR-LANGEFELD, N.M.NIBBERING, Org.Mass Spektrom.
9, 257 (1974)
80. R.CHRETIEN, Ann.Chim.(13)2, 682 (1957)
81. H.KRÖGER in Houben-Weyl, Methoden der org. Chemie, Sauerstoff-
verbindungen I, 6/2, 813
82. V.PRELOG, Collect.Trav.chim.Tchechosl.2, 721 (1930)
83. W.M.McLAMORE, W.D.CELMER, V.BOGERT, F.PENNINGTON, G.A.SOBIN,
J.A.SOLOMONS, J.Am.Chem.Soc.75, 105 (1953)
84. Farbenfabr.Bayer AG, Brit.774 (1957) (Chem.Abstr.51P,16521b)
85. R.HUISGEN, J.REINERTSHOFER, Liebigs Ann.Chem.575, 191 (1952)
86. J.M.WILLIAMS, W.H.HAMILL, J.Chem.Phys.49, 10, 4467 (1968)
87. C.LIFTSHITS, W.A.CHUPKA, J.Chem.Phys.47, 3439 (1967)
88. I.P.FISHER, E.HENDERSON, Trans.Faraday Soc.63, 1342 (1967)
89. A.B.CORNFORD, D.C.FROST, F.G.HERRING, C.A.McDOWELL, J.Chem.
Phys. 54, 1872 (1971)

90. F.P.LOSSING, Bull.Coc.Chim.Belg.81, 125 (1972)
91. H.OKABE, V.H.DIBELER, J.Chem.Phys.59, 2430 (1973)

Lebenslauf

Am 9. April 1937 wurde ich als Sohn des Landwirts Heinrich Weber und seiner Ehefrau Marie geb. Plenge in Kirchdorf, Krs. Diepholz geboren.

Von 1944 bis 1948 besuchte ich die Volksschule in Kirchdorf, von 1948 an die Mittelschule in Sulingen, Krs. Diepholz, die ich 1954 mit dem Zeugnis der mittleren Reife verließ. Es schloß sich eine landwirtschaftliche Ausbildung an, die 1960 nach Besuch der Höheren Landbauschule (Michelsenschule) in Hildesheim mit der Prüfung als Agrar-Ingenieur ihren Abschluß fand. 1962 erwarb ich das Reifezeugnis der Michelsenschule.

Im Sommersemester 1962 begann ich mit dem Studium der Chemie an der Universität München. Dort legte ich im Februar 1966 die Diplomchemiker-Vorprüfung, im August 1969 den mündlichen Teil des Diplomchemiker-Hauptexamens ab. Anschließend fertigte ich bis November 1971 unter der Anleitung von Herrn Dr. G. Boche im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. R. Huisgen an der Münchener Universität meine Diplomarbeit über das "trans-Cyclononatetraenyl-Anion und (trans-cis-cis-cis)- und (cis-trans-cis-cis)-Cyclononatetraen" an. Seit Januar 1972 arbeite ich unter der Leitung von Herrn Priv.-Doz. Dr. W. Schäfer im Max-Planck-Institut für Biochemie, Martinsried bei München an der vorliegenden Doktorarbeit.

